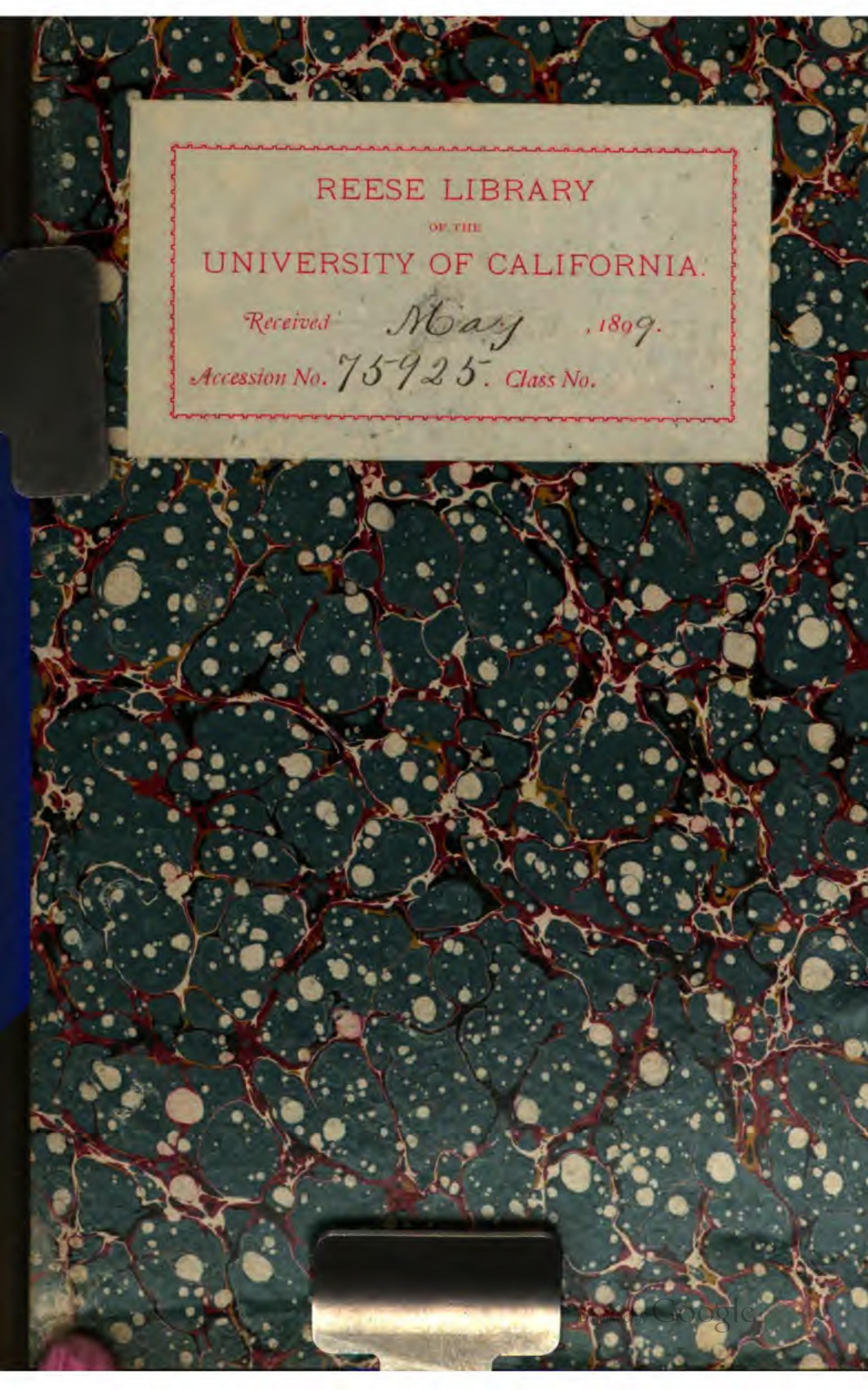

$B 35 387


REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received May , 1899.
Accession No. 75925. Class No.
Digitized by Google



Holzstiche

aus dem xylographischen Atelier

von Friedrich Vieweg und Sohn

in Braunschweig.



ROSCOE-SCHORLEMMER'S AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH DER CHEMIE.

ANORGANISCHER THEIL
IN ZWEI BÄNDEN.

LEHRBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

SIR HENRY E. ROSCOE, L. L. D., F. R. S.,
PROFESSOR EMERIT. DER CHEMIE AN DER VICTORIA-UNIVERSITÄT, MANCHESTER,

UND

DR. ALEXANDER CLASSEN,
GEHEIMER REGIERUNGSRATH,
PROFESSOR FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE, AACHEN.

ZWEITER BAND.

DRITTE
GÄNZLICH UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 228 EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1897.

LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

SIR HENRY E. ROSCOE, L. L. D., F. R. S.,

PROFESSOR EMERIT. DER CHEMIE AN DER VICTORIA-UNIVERSITÄT, MANCHESTER,

UND

DR. ALEXANDER CLASSEN,

GEHEIMER REGIERUNGSRATH,

PROFESSOR FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE, AACHEN.

ZWEITER BAND.

DRITTE GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE

DES

IN FRÜHEREN AUFLAGEN VON ROSCOE UND SCHORLEMMER

BEARBEITETEN WERKES.

MIT 228 EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

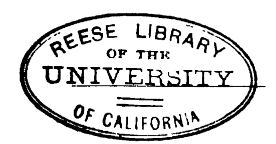
BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1897.

INHALTSVERZEICHNISS.


Digitized by Google





Die Metalle.

(1) Von den Metallen waren schon seit langer Zeit Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen bekannt; dieselben werden im alten Testament aufgeführt und von den älteren griechischen Schriftstellern genannt; Erwähnung des Quecksilbers finden wir bei Theophrast; aber die meisten übrigen Metalle sind erst verhältnissmässig spät bekannt geworden, wie Antimon, dessen Darstellung zuerst von Basilius Valentinus beschrieben wird, aber nicht als etwas Neues, und spätere Forschungen haben ergeben, dass man es schon in sehr früher Zeit im reinen Zustande gewann. Derselbe erwähnt auch Wismuth und Zink, welchen aber erst im 16. Jahrhundert mehr Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Die Entdeckung der anderen Metalle wird bei den betreffenden erwähnt werden; es soll hier nur kurz über die älteren Ansichten berichtet werden.

Die erste bestimmte Definition eines Metalles giebt Geber: „Metallum est corpus miscibile, fusibile, et sub malleo ex omni dimensione extendibile." Das Quecksilber rechnete er daher nicht zu dieser Classe; dagegen unterschied er schon Gold und Silber, welche im Feuer nicht verändert werden, als edle von den übrigen unedlen Metallen. Die von Geber gegebene Definition galt im ganzen Mittelalter als richtig, und als später die spröden Metalle Antimon, Wismuth und Zink entdeckt wurden, nannte man dieselben Bastardmetalle oder Halbmetalle.. So sagt Paracelsus: „Der Zink, welcher ein Metall ist, und doch keins, auch der Wismuth und ihres Gleichen, die da etlichen Theils geschmeidig sein, . . . seind Basthart der Metallen, das ist etwas ihnen gleich." Ueber die Beziehung des Quecksilbers zu den Metallen gingen die Ansichten auseinander, bis man fand, dass es bei starker Kälte fest und geschmeidig wird und es dann zu den echten Metallen stellte.

Mit dem Fortschritte der Chemie ergab sich, dass die Eintheilung in Metalle und Halbmetalle eine schwankende ist, und Lavoisier's

Anhänger sagten sich zuerst vollständig davon los; dieselben kannten mit Einschluss des Arsens 17 Metalle; bald darauf kamen die von Davy entdeckten Alkalimetalle hinzu, welche man jedoch, da sie specifisch leichter als Wasser sind, zuerst nicht als eigentliche Metalle betrachtete. Erman und Simon schlugen deshalb 1808 vor, sie Metalloïde[1]) (μεταλλον, Metall, εἶδος, ähnlich) zu nennen. Dieser Name wurde dann von Berzelius, als er 1811 die Elemente in Metalle und Nichtmetalle eintheilte, in nicht sehr geeigneter Weise zur Bezeichnung der letzteren gewählt und wird noch jetzt häufig in diesem Sinne gebraucht.

(2) Jetzt, wo wir wenigstens 69 Elemente kennen, deren Zahl von Jahr zu Jahr zunimmt, ist die Eintheilung in Metalle und Nichtmetalle unsicher geworden, und war es auch schon seit längerer Zeit. Zuerst als nur wenige Metalle bekannt waren, konnte man sie leicht von den Nichtmetallen trennen, da sie sich von ihnen scharf durch ihr hohes specifisches Gewicht und ihren eigenthümlichen Glanz unterschieden. Die erstere Eigenschaft fiel als Unterscheidungszeichen weg, nachdem die leichten Alkalimetalle entdeckt waren, und der Metallglanz konnte auch nicht mehr als Merkzeichen aufrecht erhalten werden, als man erkannte, dass das Tellur, welches dem Silber gleicht, in seinen chemischen Eigenschaften dem Schwefel sehr nahe steht. Ebenso ging es mit den anderen Eigenschaften, die man als charakteristisch für die Metalle betrachtete, wie ihre Undurchsichtigkeit; denn wir wissen jetzt, dass sie in sehr dünnen Schichten Licht durchlassen, wie Blattgold, das im durchfallenden Lichte schön grün erscheint, während eine dünne Silberschicht blaues Licht durchlässt.

Besonders interessant in Beziehung auf die Frage, was ein Metall ist, sind die Elemente der Stickstoffgruppe; der Stickstoff selbst ist unzweifelhaft ein nichtmetallischer Körper; hingegen der Phosphor, welcher in drei allotropen Zuständen auftritt, nähert sich schon in gewissen Eigenschaften den Metallen, und eine seiner Modificationen wird ihrer physikalischen Eigenschaften wegen metallischer Phosphor genannt. Das dritte Element der Stickstofffamilie ist Arsen, das früher als ein Halbmetall und dann als ein echtes Metall angesehen wurde und noch jetzt von manchen Chemikern in die Metalle eingereiht wird, während andere, wegen der Aehnlichkeit seiner Verbindungen mit denen des Phosphors, es zu den Nichtmetallen stellen.

Zu derselben Gruppe gehören aber auch Antimon und Wismuth, welche gewöhnlich zu diesen gerechnet werden, da sie sich eng an andere Metalle anschliessen. Wir sehen demnach, dass diese Elemente mit Zunahme des Atomgewichtes mehr und mehr metallische Eigen-

---

[1]) Gilbert's Ann. 28, 347.



schaften annehmen. Dasselbe finden wir in anderen Gruppen. Die Metalle Titan und Zirkonium reihen sich auf der einen Seite eng an das nichtmetallische Silicium an; auf der anderen Seite aber sind sie mit dem Zinn nahe verwandt, das von jeher als Metall galt.

Hieraus könnte man folgern, dass die Elemente mit höherem Atomgewichte hauptsächlich metallische Eigenschaften zeigen; aber auch dieses ist nicht der Fall; das Lithium, welches nach dem Wasserstoff das kleinste Atomgewicht hat, ist ein scharf charakterisirtes Metall, und der Wasserstoff selbst zeigt in seinen chemischen Eigenschaften viel mehr Uebereinstimmung mit denen der Metalle, als denen der Nichtmetalle.

Wenn aber auch die Eintheilung der Elemente in Nichtmetalle und Metalle eine willkürliche ist, so ist doch unzweifelhaft, dass die Metalle gewisse gemeinsame Eigenschaften haben, welche die Nichtmetalle nicht oder nur theilweise besitzen. Hierzu gehört der Metallglanz, der allen Metallen eigenthümlich ist, und den sie bei Abscheidung aus Lösungen als feine graue oder schwarze Pulver durch Bearbeitung mit dem Polirstahl annehmen.

Ferner finden wir, dass, während die Oxyde der Nichtmetalle fast alle zu der Classe der säurebildenden gehören, bei den Metallen nur einige der höheren Oxyde Säure bilden, während die meisten Metalloxyde aber basische sind.

(3) Für die nahe Verwandtschaft der Metalle unter sich sind am bezeichnendsten die Verbindungen oder Gemische, welche sie mit einander bilden, und welche Legirungen (vom Italienischen *legare*, binden) genannt werden. Je verschiedenartiger in ihren chemischen Eigenschaften nämlich zwei Elemente sind, um so leichter vereinigen sie sich mit einander, und die so erhaltenen Verbindungen gehören nicht nur zu den beständigsten, sondern unterscheiden sich auch in ihren Eigenschaften ganz von denen der Elemente. Bei den Legirungen aber finden wir, dass sie alle Eigenschaften der Metalle, wie Glanz, Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität etc., beibehalten, selbst wenn sie eine bestimmte Krystallform haben und die Elemente genau im Verhältniss ihrer Atomgewichte enthalten. Hierdurch unterscheiden sie sich vollständig von den Verbindungen der Metalle sowohl, als vieler Nichtmetalle, wie Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc.

Die Metalle, deren chemische Eigenschaften am weitesten von einander abweichen, bilden natürlich Legirungen, welche den anderen chemischen Verbindungen am nächsten stehen; aber selbst diese sind nur schwierig rein zu erhalten, da sie die Eigenschaft haben, im geschmolzenen Zustande einen Ueberschuss des einen oder anderen Bestandtheils aufzulösen. Einige Metalle lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, andere aber nur innerhalb gewisser Grenzen. Zu der ersteren Classe gehören Silber und Blei und zur

zweiten Zink und Blei; denn das erstere Metall kann nicht mehr als 1,2 Proc. Blei auflösen und das letztere nur 1,6 Proc. Zink[1]).

Nach den Untersuchungen von Matthiessen zerfallen die Metalle zufolge ihrer Legirung in zwei Classen[2]). Die erste, zu der Blei, Zinn, Zink und Cadmium gehören, ertheilt ihren Legirungen die ihnen eigenthümlichen, physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger, je nach der Menge, in welcher sie darin enthalten sind. Die zweite Classe enthält fast alle anderen Metalle, und sie verleihen ihren Legirungen nicht ihre physikalischen Eigenschaften in dem Verhältnisse, in dem sie darin vorkommen.

Die Legirungen kann man hiernach in drei Gruppen theilen: 1. solche, welche nur Metalle der ersten Classe, 2. solche, die nur Metalle der zweiten Classe und 3. solche, welche Metalle beider Classen enthalten.

Wenn zwei Metalle zu einer Legirung zusammengeschmolzen werden, so tritt in einigen Fällen eine Entwickelung von Wärme ein, und in den meisten Fällen ist das specifische Gewicht grösser oder kleiner als das Mittel aus den specifischen Gewichten ihrer Bestandtheile.

(4) Alle Legirungen, mit Ausnahme der von 1 Thl. Kalium und 3 Thln. Natrium, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest; aber gewöhnlich liegt ihr Schmelzpunkt unter denen ihrer Bestandtheile. Das Schnellloth, das aus Zinn und Blei besteht, schmilzt leichter als dieselben, welches schon zu Plinius' Zeit bekannt war, denn er giebt an, das Zinn könne nicht ohne Blei und das letztere nicht ohne Zinn gelöthet werden, und Bleiröhren löthe man mit einem Gemische von 1 Thl. Zinn und 2 Thln. Blei, welche Legirung noch jetzt benutzt wird. Homberg empfahl 1699 eine Legirung von gleichen Theilen Zinn, Blei und Wismuth zum Injiciren anatomischer Präparate, und 1771 entdeckte Valentin Rose der Aeltere die nach ihm benannte leicht schmelzbare Metallmischung, welche aus 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Blei und 2 Thln. Wismuth besteht und bei 95 bis 98° schmilzt[3]). Cadmium hat besonders das Vermögen, den Schmelzpunkt von Legirungen zu erniedrigen (Wood); eine aus 8 Thln. Blei, 15 Thln. Wismuth, 4 Thln. Zinn und 3 Thln. Cadmium erweicht schon unter 60° und wird bei 65° flüssig[4]), während die Schmelzpunkte der einzelnen Metalle die folgenden sind:

Zinn	235°	Cadmium . . .	320°
Wismuth . . .	270°	Blei	334°

Viele Legirungen finden technische Anwendung, da sie werthvolle Eigenschaften besitzen, welche den einzelnen Metallen fehlen. Gold und Silber sind im reinen Zustande zu weich, um zu Münzen benutzt

[1]) Matthiessen und v. Bosse, Proc. Roy. Soc. 11, 430. — [2]) Journ. Chem. Soc. 20, 201. — [3]) Stralsund. Mag. 1772, 2. — [4]) Lipowitz, Dingl. pol. Journ. 158, 376.

zu werden; ein kleiner Zusatz von Kupfer erzeugt eine genügend harte Legirung. Reines Kupfer ist sehr weich und zähe und lässt sich nicht auf der Drehbank verarbeiten; mit der Hälfte seines Gewichtes Zink legirt, entsteht das härtere und leicht zu bearbeitende Messing. Kanonenmetall ist eine sehr zähe und harte Legirung von 9 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zinn; eine noch härtere ist die Glockenspeise, welche aus 2 Thln. Zinn und 8 Thln. Kupfer besteht. Dieselbe giebt beim Anschlagen einen hellen Klang, während ihre einzelnen Bestandtheile nur einen dumpfen Ton geben. Je mehr Zinn eine solche Legirung enthält, desto heller ist ihre Farbe; das Spiegelmetall, das aus 1 Thl. Zinn und 2 Thln. Kupfer besteht, hat eine fast weisse Farbe und nimmt eine sehr hohe Politur an, weshalb es zu Spiegeln für Fernrohre benutzt wird. Das Letternmetall besteht aus 1 Thl. Antimon und 4 Thln. Blei; dasselbe ist hart, leicht schmelzbar und nicht spröde und kann nicht durch eine andere Legirung oder ein Metall ersetzt werden.

Mehrere Legirungen können in bestimmten Krystallen erhalten werden, woraus man schliessen sollte, dass sie ihre Bestandtheile in atomistischen Verhältnissen enthielten; aber Cooke hat gezeigt, dass Legirungen von Zink und Antimon, welche 43 bis 64 Proc. Zink enthalten, alle in derselben Form krystallisiren, während solche, in denen mehr oder weniger dieses Metalles vorkommt, andere Krystallformen haben [1]). Ebenso beobachteten Matthiessen und v. Bosse, dass Goldzinnlegirungen, welche von 27 bis 43 Proc. Gold enthalten, in derselben Krystallgestalt auftreten [2]), und Storer fand, dass Legirungen von Kupfer und Zink stets in derselben Form krystallisiren [3]).

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten einiger Legirungen gegen Lösungsmittel; Platin ist für sich in Salpetersäure nicht löslich; legirt man es aber mit Silber und kocht mit Salpetersäure, so lösen sich beide Metalle auf; dagegen wird Silber, das in dieser Säure leicht löslich ist, nicht davon angegriffen, wenn es mit viel Gold legirt ist, und es wird nur dann alles Silber vollständig ausgezogen, wenn sein Gewicht etwa das Fünffache des Goldes ist. Früher glaubte man, dass eine solche Legirung nur den vierten Theil Gold enthalten dürfe, und hiervon stammt der Ausdruck „Scheidung durch die Quart" ab.

(5) Amalgame nennt man Verbindungen oder Gemische von Metallen mit Quecksilber. Das Wort erwähnt zuerst Thomas von

---

[1]) Mem. Amer. Acad. N. S. 5, 337. — [2]) Proc. Roy. Soc. 11, 433. — [3]) Boston. Amer. Acad. 8, 27. In einer während der Drucklegung dieses Buches erschienenen Schrift von Behrens, betitelt: Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legirungen, erklärt derselbe die Legirungen für feste atomistische Verbindungen. Behrens führt den Widerspruch, ob isomorphe Gemenge oder Verbindungen vorliegen, darauf zurück, dass manche Metalle, welche als Lösungsmittel dienen, meist als zur Legirung gehörig gerechnet werden, was zu complicirten, stöchiometrischen Verhältnissen führt.

Aquino, und Libavius sagt über seine Bedeutung: „amalgama corruptum vocabulum esse ex graeco μάλαγμα (erweichender Körper), non dubitant." Wahrscheinlicher erscheint jedoch, dass das Wort aus dem Arabischen stammt, da sich auch die Form Algamala bei einigen alchemistischen Schriftstellern findet.

Dass das Quecksilber sich mit Metallen vereinigen kann, war schon den Alten bekannt, welche dieses Metall benutzten, um Gold aus Erzen auszuziehen; Vitruvius giebt eine Vorschrift, wie man aus alten, mit Gold gestickten Kleidern dieses Metall durch Quecksilber wieder gewinnen kann. Genauer von den Verbindungen der Metalle mit Quecksilber spricht Geber in seiner Summa perfectionis magisterii: „Mercurius adhaeret tribus mineralibus de facili, Saturno, scilicet, Jovi et Soli. Lunae autem magis difficulter. Veneri difficilius quam Lunae. Martim autem nullo modo, nisi per artificium. Est enim amicabilis et metallis placabilis. Solvuntur Jupiter et Saturnus, Luna et Venus ab eo."

Geber giebt also schon ganz klar an, dass das Quecksilber sich mit den Metallen, ausser Eisen, mehr oder weniger leicht direct verbindet.

Die Aufgabe, ein Eisenamalgam zu machen, beschäftigte die Alchemisten sehr, da es nach Geber ein schweres Kunststück ist. Die erste Anleitung findet sich bei Libavius, der angiebt, dass man viele Metalle erst durch scharfe Mittel (d. h. Säuren) reinigen müsse, ehe sie sich mit Quecksilber verbinden.

Amalgame bilden sich theilweise durch directe Vereinigung; hierbei findet manchmal Temperaturerniedrigung statt, so beim Lösen von Zinn in Quecksilber, während die Alkalimetalle sich damit unter Feuererscheinung verbinden; Amalgame werden auch erhalten, wenn man Quecksilber zu der Lösung eines Metallsalzes hinzufügt, beispielsweise zu einer Lösung von Silbernitrat, wobei sich das Amalgam in schönen Krystallen ausscheidet (*Arbor Dianae*), oder wenn man ein Metall in eine Lösung von Quecksilbernitrat eintaucht, oder dasselbe mit Quecksilber und einer verdünnten Säure zusammenbringt, und endlich auch, wenn man einen schwachen galvanischen Strom durch die Lösung eines Metallsalzes leitet, die man mit etwas Quecksilber versetzt und letzteres mit dem negativen Pol der Stromquelle verbindet.

Die an Quecksilber reichen Amalgame sind gewöhnlich flüssig, die, welche weniger enthalten, fest und häufig krystallisirt. Wenn man sie über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, so halten einige ein bestimmtes Gewicht Quecksilber zurück; so hinterlässt Silberamalgam bei 450° eine Verbindung, die noch 12,6 Proc., und Goldamalgam eine, welche 10 Proc. Quecksilber enthält. Aehnlich verhalten sich Kupfer, Kalium und Natrium; die Zusammensetzung der Rückstände entspricht folgenden Formeln:

$$Ag_{13}Hg,\ Au_9Hg,\ Cu_{16}Hg,\ K_2Hg,\ Na_3Hg.$$

Die beiden letzteren sind krystallinisch. Die Natriumverbindung entzündet sich an der Luft. Blei, Zinn, Cadmium und Wismuth halten bei 450° kein Quecksilber zurück [1]).

Die Unbeständigkeit der Amalgame als Verbindungen ergiebt sich aus Versuchen von Joule, welcher fand, dass aus vielen, durch einen sehr hohen Druck, alles Quecksilber ausgepresst werden kann [2]).

Mehrere Amalgame finden technische Verwendung; Zinnamalgam wird zur Versilberung der Spiegel benutzt, und Gold- und Silberamalgam bei der Vergoldung und Versilberung auf trockenem Wege; ein Zinn und Zink enthaltendes Amalgam dient als Ueberzug der Reibkissen bei Elektrisirmaschinen und Cadmiumamalgam zum Ausfüllen hohler Zähne.

Specifisches Gewicht der Metalle.

(6) Wie die folgende Tabelle zeigt, ist das specifische Gewicht der verschiedenen Metalle sehr wechselnd:

	Specifisches Gewicht	Temperatur	Beobachter
Osmium	22,477	—	Deville und Debray
Iridium	22,40	—	"
Platin	21,50	—	"
Gold	19,265	13°	Matthiessen
Quecksilber	13,596	0	Kopp
Rhodium	12,1	—	Deville und Debray
Thallium	11,8	—	Crookes
Palladium	11,4	22,5	Deville und Debray
Blei	11,367	14	Karsten
Silber	10,468	13	Holzmann
Wismuth	9,7474	12	Classen
Kupfer	8,952	—	Schröder
Cadmium	8,655	11	Matthiessen
Eisen	7,79	—	Karsten
Zinn	7,294	13	Matthiessen
Zink	6,915	—	Karsten
Antimon	6,713	14	Matthiessen
Aluminium	2,67	—	Wöhler

[1]) De Souza, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1616; das. 9, 1050. — [2]) Mem. Manchest. Lit. Phil. Soc. [3] 2.

	Specifisches Gewicht	Temperatur	Beobachter
Magnesium	1,743	5	Bunsen
Calcium	1,578	—	Bunsen und Matthiessen
Rubidium	1,516	—	Bunsen
Natrium	0,974	10	Baumhauer
Kalium	0,865	—	Gay-Lussac und Thénard
Lithium	0,594	—	Bunsen

Das specifische Gewicht der Metalle ändert sich nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit ihren verschiedenen physikalischen Zuständen. Gegossene oder durch den galvanischen Strom ausgeschiedene Metalle werden beim Hämmern oder Ausrollen dichter. So hat reines, elektrolytisches Kupfer das specif. Gew. 8,352, nach dem Aushämmern aber 8,958, während das specifische Gewicht des gegossenen Zinks 6,9, und des zu Blech ausgewalzten 7,2 ist.

Schmelzpunkt der Metalle.

(7) Wie die specifischen Gewichte, so sind auch die Schmelzpunkte der Metalle sehr verschieden, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Quecksilber . . .	— 40°	Thallium.	294°
Gallium	+ 30	Cadmium	320
Kalium.	62,5	Blei	334
Natrium	95,6	Zink	423
Lithium	180	Antimon.	425
Zinn	235	Silber.	954
Wismuth	264	Kupfer	1045

Andere Metalle, wie Eisen, Kobalt, schmelzen erst bei starker Weissgluth, Platin und Iridium nur vor dem Knallgasgebläse, und Osmium ist überhaupt noch nicht zum Schmelzen gebracht worden.

Krystallform der Metalle.

(8) Viele Metalle, sowie ihre Legirungen, können in Krystallen erhalten werden, und die als Mineralien vorkommenden finden sich oft im krystallisirten Zustande, wie Gold, Silber, Kupfer, Platin, Iridium, Palladium, Goldamalgam, Silberamalgam; diese, sowie die meisten anderen Metalle krystallisiren im regulären System und bilden Würfel, Octaëder und andere Gestalten oder deren Combinationen. Einige,

wie Zink, Antimon und Wismuth, krystallisiren im hexagonalen System, und die beiden letzteren, welche dem Arsen nahe verwandt sind, bilden, wie dieses, Rhomboëder, während Zinn, Kalium und andere Metalle dem tetragonalen System angehören.

Um Metalle in Krystallen zu erhalten, kann man auf verschiedene Weise verfahren. Leicht schmelzbare Metalle lässt man zum Theil erstarren, bricht dann die Decke durch und giesst den noch flüssigen Theil ab; auf diese Weise lassen sich Wismuth, Antimon, Blei, Zink und Zinn leicht krystallisiren und in ähnlicher Weise auch Kalium und Natrium, die man natürlich in einer sauerstofffreien Atmosphäre schmelzen muss. Metalle, welche leicht flüchtig sind, wie Zink, Cadmium und Kalium, erhält man in Krystallen beim Verdichten des Dampfes, und andere, wie Silber, Thallium und Blei, indem man einen galvanischen Strom durch die Lösung eines ihrer Salze leitet, wobei sie sich in glänzenden Krystallblättern ausscheiden. Blei lässt sich auch in ähnlichen Krystallen erhalten, wenn man ein Stück Zink in einer Lösung von Bleizucker (Bleiacetat) aufhängt (Bleibaum).

Eine mit der Krystallform in naher Beziehung stehende Eigenschaft der Metalle und der Legirungen ist der Bruch, welcher in vielen Fällen deshalb von Wichtigkeit ist, da er uns Auskunft giebt über die Reinheit des Körpers oder über gewisse, für die Technik wichtige Eigenschaften. Man unterscheidet gewöhnlich:

1. Krystallinischen Bruch, wie ihn Wismuth, Antimon, Zink, Spiegeleisen etc. zeigen.
2. Körnigen Bruch, der beim grauen Gusseisen auftritt.
3. Faserigen Bruch, wie ihn Schmiedeeisen zeigt, wenn eine Stange durch Biegen halb durchbrochen wird.
4. Seidenartigen Bruch zeigt zähes Kupfer.
5. Stengeligen Bruch; derselbe kommt beim Blockzinn vor.
6. Muscheligen Bruch; er findet sich bei einigen Legirungen, wie einem Gemisch von 1 Thl. Kupfer und 2 Thln. Zink (Percy).

Löslichkeit der Salze.

(9) Ueber die Natur der Salze und über Lösungen sind bereits im ersten Bande die erforderlichen Mittheilungen gemacht worden. Viele Salze lösen sich in Wasser auf; einige sind sehr leicht, andere mehr oder weniger schwer löslich, was aus folgender Tabelle hervorgeht.

100 Thle. Wasser lösen bei 15°:

		Theile
Calciumchlorid,	$CaCl_2$	400,0
Kaliumcarbonat,	K_2CO_3	110,5
Natriumchlorid,	$NaCl$	35,9
Kaliumnitrat,	KNO_3	26,0

		Theile
Kaliumsulfat,	K_2SO_4	10,2
Kaliumperchlorat,	$KClO_4$	1,5
Calciumsulfat,	$CaSO_4$	0,236
Strontiumsulfat,	$SrSO_4$	0,0001
Bleisulfat,	$PbSO_4$	0,00007

Unlöslich in Wasser sind Baryumsulfat, Silberchlorid, die meisten Silicate u. s. w. Wenn ein Salz in Wasser gelöst wird, so tritt gewöhnlich eine Temperaturerniedrigung ein, da beim Uebergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand Wärme gebunden wird; einige wasserfreie Salze lösen sich jedoch unter Erwärmung, weil sie Wasser chemisch binden (z. B. Na_2CO_3, $CuSO_4$), und die durch den chemischen Vorgang frei werdende Wärme grösser ist als die, welche durch die Verflüssigung gebunden wird.

In der Regel werden Salze von heissem Wasser reichlicher gelöst, als von kaltem, weshalb sich gewöhnlich aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten ein Theil des Salzes in Krystallen ausscheidet. Bei einigen nimmt die Löslichkeit proportional mit der Temperatur zu, wie beim Kaliumchlorid, von dem 100 Thle. Wasser lösen:

			Unterschied
bei	10° . . .	32 Thle.,	
			2,7
	20 . . .	34,7 „	
			2,7
	30 . . .	37,4 „	
			2,7
	40 . . .	40,1 „	
			2,7
	50 . . .	42,8 „	
			5 × 2,7
	100 . . .	56,3 „	

Weit häufiger wächst aber die Löslichkeit viel rascher als die Temperatur zunimmt; so lösen 100 Thle. Wasser die folgenden Mengen von Salpeter:

			Unterschied
bei	10° . . .	21,1 Thle.,	
			10,1
	20 . . .	31,2 „	
			13,3
	30 . . .	44,5 „	
			19,5
	40 . . .	64,0 „	
			22,0
	50 . . .	86,0 „	
			—
	100 . . .	247,0 „	

Eine gesättigte Salzlösung siedet höher als 100°; die Zunahme des Siedepunktes hängt aber nicht von der Menge des gelösten Salzes ab, wie folgende Beispiele zeigen:

	Siedepunkt	100 Thle. Wasser lösen:
Natriumchlorid	109°	41,8 Thle.
Kaliumnitrat	114	327,4 „
Kaliumjodid	118	223,0 „
Kaliumcarbonat	135	205,0 „

Die Löslichkeit eines Salzes, welche bei der Temperatur nicht proportional zunimmt, lässt sich wie die Löslichkeit der Gase durch eine empirische Formel ableiten, deren verschiedene Grössen aus den Versuchsresultaten berechnet werden; für Salpeter ist dieselbe bei t^0:

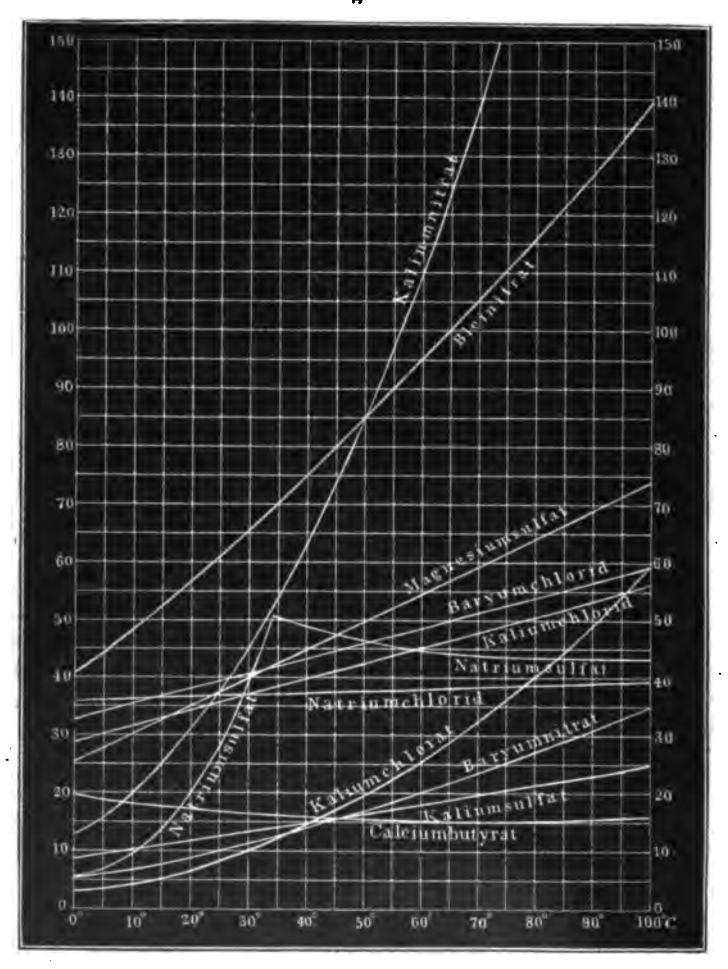
$$L = 13,32 + 0,5738\,t + 0,017168\,t^2 + 0,0000035977\,t^3.$$

Man kann die Löslichkeit auch graphisch durch Linien darstellen, wie die folgende Fig. 1 (a. f. S.) zeigt, welche leicht verständlich ist. Die Löslichkeit der Salze, welche proportional mit der Temperatur zunimmt, wie Kaliumchlorid, wird demnach durch eine gerade Linie dargestellt, die der anderen durch Curven, welche mehr oder weniger gekrümmt sind. Am auffallendsten ist die Curve, welche die Löslichkeit des Natriumsulfates ausdrückt; dieselbe steigt rasch von 0 bis 33°, von da an nimmt aber die Löslichkeit wieder ab und wird bei höherer Temperatur immer kleiner; dieses beruht darauf, dass die kalte Lösung dieses Salzes das Hydrat $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ in Lösung enthält, welches für sich oder in gesättigter Lösung bei 33° in Wasser und das Hydrat $Na_2SO_4 + H_2O$ allmälig zerfällt, und das letztere, verschieden von den meisten Salzen, bei höherer Temperatur weniger löslich ist, als bei niedriger. Aehnlich verhalten sich andere Salze, wie Natriumcarbonat, das sich am reichlichsten in Wasser von 36° löst. Sehr eigenthümlich verhält sich Calciumsulfat, das in kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem, in Wasser von 120° aber ganz unlöslich ist; auch andere Calciumsalze, namentlich verschiedene organische, sind reichlicher in kaltem Wasser löslich als in warmem.

(10) Manche Salze, namentlich solche, die mit Krystallwasser krystallisiren, wie das Sulfat, Carbonat und Acetat des Natriums, scheiden, wenn ihre warm gesättigte Lösung in einem verschlossenen Gefässe ruhig erkaltet, keine Krystalle aus, sondern die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Eine solche Lösung nennt man übersättigt; sie hält den Ueberschuss von Salz in Lösung, wenn man sie in Ruhe lässt und nicht zu stark abkühlt; wenn man sie aber schüttelt oder umrührt, oder sie mit einem Krystall des darin gelösten Salzes berührt, oder auch, wenn Staub aus der Atmosphäre hineinfällt, so scheidet sich plötzlich unter bedeutender Temperaturerhöhung das überschüssige Salz in Krystallen aus. Zu diesem Versuche eignet sich am besten das krystallisirte Natriumacetat, das man in einer Kochflasche mit nur wenig Wasser gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist, wobei darauf zu

achten ist, dass sich kein festes Salz an der oberen Wand der Flasche durch Ueberhitzen ausscheidet. Man verschliesst dann den Hals mit etwas Baumwolle und lässt ruhig erkalten. Wirft man nun ein Kryställchen von Natriumacetat hinein, so scheidet sich augenblicklich

Fig. 1.



um dasselbe herum das Salz aus und nach wenigen Secunden ist die Flüssigkeit unter Erwärmung zu einer festen Masse erstarrt.

Diese plötzliche Krystallisation scheint, wenn sie nicht durch starkes Abkühlen hervorgerufen wurde, nur stattzufinden, wenn die Lösung mit einem festen und wahrscheinlich nur krystallinischen Körper in Berührung kommt; denn sie tritt nicht ein, wenn man Luft zutreten lässt, welche durch Schwefelsäure staubfrei gemacht wurde,

oder wenn man sie mit einem vorher zum Glühen erhitzten Gasstabe umrührt (Löwel). Nach Violette und de Gernez findet sie nur statt, wenn die Flüssigkeit mit einem Krystall des in Lösung befindlichen Salzes zusammenkommt, und zwar muss dieser dieselbe Krystallform und denselben Wassergehalt haben. Gernez hat gefunden, dass in der Luft stets mikroskopische Kryställchen von Natriumsulfat enthalten sind. Jeannel dagegen fand, dass, wenn man eine übersättigte Lösung von Natriumacetat mit irgend einem festen Körper, wie Papier, oder eine von Natriumtartrat mit einem trockenen, reinen Glasstabe in Berührung bringt, Krystallisation eintritt. Er nimmt an, dass eine übersättigte Lösung in der Wärme eigenthümliche Hydrate bildet, welche bei Temperaturerniedrigung beständig bleiben, aber durch mechanische Erschütterung oder mit einem Krystall des Salzes zusammengebracht, sich zersetzen, bezw. in schwerer lösliche Hydrate übergehen.

(11) Wenn man zwei Salze, welche nicht chemisch auf einander einwirken, in Wasser löst, so nimmt in der Regel, aber nicht immer, dasselbe von jedem weniger auf, als wenn jedes für sich in derselben Menge Wassers gelöst wird.

Schüttelt man daher eine concentrirte Kochsalzlösung mit Salmiak, so löst sich ein grosser Theil des letzteren, und es krystallisirt etwas Kochsalz aus, während sich Salmiak abscheidet, wenn man seine concentrirte Lösung mit Kochsalz versetzt. Einige Salze lösen sich in gleicher Menge, wenn man sie allein oder mit einem anderen Salz mit Wasser zusammenbringt; im letzteren Falle löst sich indessen vom zweiten Salz weniger auf, als in reinem Wasser. In einigen Fällen löst sich ein Salz reichlicher in der gesättigten Lösung eines Salzes in reinem Wasser; die relativen Mengen hängen davon ab, ob man beide Salze zugleich mit Wasser zusammenschüttelt oder erst eine gesättigte Lösung des einen Salzes darstellt und dann das zweite hinzubringt oder umgekehrt verfährt. So lösen 100 Thle. Wasser bei 18,7° die folgenden Mengen von Salmiak und Salpeter[1]):

	Salpeter in Salmiaklösung	Salmiak in Salpeterlösung	Beide Salze, zusammen gelöst
NH_4Cl	37,98	44,33	39,84
KNO_3	37,68	30,56	38,62

Viele in Wasser lösliche und einige darin nicht lösliche Salze sind in Alkohol löslich, während andere, die in Wasser leicht löslich sind, in Weingeist schwer löslich oder unlöslich sind und sich daher auf Zusatz desselben zu ihrer wässerigen Lösung mehr oder weniger vollständig abscheiden. Die verschiedene Löslichkeit der Salze in

[1]) Karsten, Phil. d. Chem.

Wasser und Weingeist wird häufig in der Analyse zur Trennung benutzt; Bergman wandte schon 1778 Alkohol zu diesem Zweck an.

---

(12) Im ersten Bande sind schon bei den betreffenden Säuren die allgemeinen Eigenschaften ihrer Salze erwähnt worden. Die wichtigsten derselben sind im Folgenden nochmals kurz zusammengestellt.

Chloride. Die bei weitem grösste Anzahl der Chloride sind starre Körper, und nur wenige, wie Zinnchlorid, $SnCl_4$, Titanchlorid u. s. w. sind flüchtige Flüssigkeiten. Unter den festen finden wir einige, die schon bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur schmelzen und leicht flüssig sind, wie Quecksilberdichlorid, $HgCl_2$, Antimontrichlorid, $SbCl_3$; die Mehrzahl schmilzt erst bei Rothgluth und verflüchtigt sich nur bei höherer Temperatur; einige, wie Goldtrichlorid, $AuCl_3$, und Platintetrachlorid, zerfallen beim Erhitzen in ihre Elemente. Unlöslich in Wasser sind Silberchlorid, $AgCl$, Mercurochlorid, Hg_2Cl_2, Cuprochlorid, Cu_2Cl_2, Platindichlorid, $PtCl_2$, und Palladiumdichlorid, $PdCl_2$, während Bleichlorid, $PbCl_2$, und Thalliumchlorid, $TlCl_3$, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

Alle in Wasser löslichen Chloride geben mit einer Lösung von Silbernitrat einen flockigen Niederschlag von Silberchlorid, der in Ammoniak leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt wird. Mit concentrirter Schwefelsäure geben sie Chlorwasserstoff; einige der unlöslichen jedoch werden von dieser Säure kaum oder nur schwierig angegriffen.

Bromide. Die Bromverbindungen der Metalle verhalten sich fast in allen Stücken den entsprechenden Chloriden ganz analog. Silberbromid ist in Ammoniak schwerer löslich als das Chlorid; bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure werden die Bromide zersetzt unter Entwickelung von Bromwasserstoff, freiem Brom und Schwefeldioxyd. Setzt man zu der wässerigen Lösung eines Bromides Chlor, so wird Brom frei.

Jodide. Diese Gruppe, welche mit den vorhergehenden sehr ähnliche Eigenschaften hat, unterscheidet sich von denselben dadurch, dass sie von concentrirter Schwefelsäure unter Freiwerden von Jod und Schwefeldioxyd zersetzt werden. Silberjodid ist unlöslich in Ammoniak; Quecksilberjodid ist ein in Wasser unlösliches, scharlachrothes Pulver und Bleijodid ein gelber Niederschlag, der in viel kochendem Wasser löslich ist und beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen krystallisirt. Lösliche Jodide werden von Chlor, Brom und salpetriger Säure unter Freiwerden von Jod zersetzt.

(13) Cyanide. Diese Verbindungen werden hier mit den vorhergehenden zusammengestellt, da sie denselben in verschiedener Be-

ziehung ähnlich sind und bei der Analyse häufig mit ihnen zusammen aufgefunden werden. Die Cyanide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und Quecksilbercyanid sind in Wasser löslich, die der anderen Metalle sind unlöslich; viele lösen sich in Kaliumcyanid unter Bildung von Doppelsalzen. Die meisten Cyanide werden von verdünnten Säuren unter Entbindung von Blausäure zersetzt, und die löslichen, einfachen Cyanmetalle geben mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag von Silbercyanid, welcher in Ammoniak leicht löslich ist. Derselbe unterscheidet sich vom Silberchlorid dadurch, dass er beim Erwärmen mit Salzsäure Cyanwasserstoff entwickelt und beim Glühen unter Zurücklassung von reinem Silber zersetzt wird.

Fluoride. Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen unterscheiden sich in vielfacher Beziehung von den anderen Haloïdsalzen. Die Fluoride der Alkalimetalle, des Silbers und Zinns sind leicht löslich in Wasser. Unlöslich oder schwer löslich sind die der Erdalkalimetalle, des Aluminiums, Yttriums, Zirkoniums, Kupfers und Bleies. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie zersetzt, wobei Fluorwasserstoff frei wird, welchen man leicht durch seine ätzenden Wirkungen auf Glas erkennen kann.

Sehr eigenthümlich für die Fluoride ist, dass die der negativen oder säurenbildenden Elemente sich gegen die der positiven Elemente wie Säuren verhalten und sich mit ihnen zu eigenthümlichen Salzen, den Doppelfluoriden, vereinigen:

Kaliumhydrofluorid, $KF + HF = KHF_2$,
Kaliumborofluorid, $KF + BF_3 = KBF_4$,
Kaliumsilicofluorid, $2KF + SiF_4 = K_2SiF_6$,
Kaliumtantalfluorid, $2KF + TaF_5 = K_2TaF_7$.

Hypochlorite. Die Salze der unterchlorigen Säure sind in reinem Zustande so gut wie unbekannt, da man sie bis jetzt nur mit einem Chloride gemischt erhalten hat. Ihre Lösungen bleichen organische Farbstoffe langsam; auf Zusatz von Salzsäure findet dieses aber rasch statt, da Chlor frei wird:

$$NaCl + NaOCl + 2HCl = Cl_2 + 2NaCl + H_2O.$$

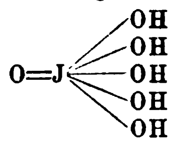
Chlorate. Alle chlorsauren Salze sind in Wasser löslich; das wichtigste derselben ist Kaliumchlorat, das zu den weniger löslichen gehört. Im festen Zustande werden sie durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich das höchst explosive und eigenthümlich chlorähnlich, und zugleich nach gebranntem Zucker, riechende, gelbe Chlorperoxyd entwickelt. Wenn man verdünnte Schwefelsäure zu der Lösung eines Chlorates fügt und Indigolösung zusetzt, so verschwindet deren Farbe nicht, wohl aber, wenn eine Lösung von Natriumsulfit vorsichtig hinzugefügt wird, indem sich dann unterchlorige Säure bildet:

$$HClO_3 + 2SO_3H_2 = 2SO_4H_2 + HOCl.$$

Perchlorate. Dieselben sind ebenfalls in Wasser löslich; wenig löslich sind das Kaliumsalz und das des Rubidiums. Auf Zusatz von Schwefelsäure entwickeln sie kein explosives oder riechendes Gas, und ihre saure Lösung bleicht Indigo nicht, selbst nicht auf Zusatz von einem Sulfit.

Die Salze dieser drei Oxysäuren verlieren Sauerstoff beim Glühen und werden in Chloride verwandelt.

Perjodate. Wie schon früher erwähnt, bildet die Perjodsäure, H_5JO_6, eigenthümliche Salze von complicirter Zusammensetzung. Die Constitution derselben lässt sich aber leicht erklären, wenn man annimmt, dass die Perjodsäure siebenwerthiges Jod enthält (siehe Bd. I) und fünfbasisch ist, woraus sich folgende Constitution ergiebt:



In anderen Worten: sie ist eine Hydroxylverbindung des fünfwerthigen Radicals Perjodyl, JO, wie Orthophosphorsäure eine solche des dreiwerthigen Phosphoryls, PO, ist[1]). Beide sind schwache Säuren und bilden mit Vorliebe saure Salze, wie:

$$JO(OH)_4ONa,$$
$$JO(OH)_3(OAg)_2,$$
$$JO(OH)_2(OAg)_3.$$

Man kennt aber auch das normale Natriumperjodat, $JO(ONa)_5$. Die anderen Perjodate entstehen aus dem sauren durch Austritt von Wasser:

$$JO(OH)_4OK = 2H_2O + \underset{\text{Kaliummetaperjodat}}{JO_3(OK)},$$

$$JO(OH)_2(OK_3) = H_2O + \underset{\text{Kaliummesoperjodat}}{JO_2(OK)_3},$$

$$2JO(OH)_3(OK)_2 = 3H_2O + O\begin{cases} JO_2(OK)_2 \\ JO_2(OK)_2. \end{cases} \quad \text{Kaliumdiperjodat}$$

(14) Sulfate. Fast alle schwefelsauren Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Unlöslich in Wasser ist Baryumsulfat, und fast unlöslich sind die Sulfate des Strontiums und Bleies, während Calciumsulfat sich ungefähr in 500 Thln. und Silbersulfat in 200 Thln. Wasser löst. Die Alkalimetalle bilden normale und saure Sulfate, die Metalle der Erdalkalien und der Magnesiumgruppe nur normale Salze, verbinden sich aber mit Schwefelsäure zu krystallisirten Doppelverbindungen, während viele der anderen Metalle lösliche normale und mehr

[1]) Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. [2] 34, 433.



oder weniger unlösliche basische Salze bilden. Einige Sulfate haben grosse Neigung, schön krystallisirte Doppelsalze zu bilden, wie die der isomorphen Metalle der Magnesiumgruppe, welche mit denen der Alkalimetalle Verbindungen von der allgemeinen Formel $\overset{II}{M}SO_4 + \overset{I}{M}_2SO_4 + 6H_2O$ eingehen:

$$MgSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O,$$
$$CdSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O,$$
$$CuSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O,$$
$$FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O.$$

Eine andere Gruppe von Doppelsulfaten sind die **Alaune**, welche die Formel $\overset{VI}{M}(SO_4)_3 + \overset{I}{M}_2SO_4 + 24H_2O$ haben, wie

$$Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O,$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O,$$
$$Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O,$$
$$Al_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 24H_2O,$$
$$Al_2(SO_4)_3 + Ag_2SO_4 + 24H_2O,$$
$$In_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O.$$

Das empfindlichste Reagens auf Schwefelsäure und ihre löslichen Salze ist eine Lösung von Baryumchlorid, welche selbst in äusserst verdünnten Lösungen einen weissen, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat erzeugt. Kieselfluorwasserstoff, Selensäure und ihre Salze werden ebenfalls von Baryumchlorid bei Gegenwart einer freien Säure gefällt, aber diese Niederschläge lassen sich leicht von einander unterscheiden. Baryumsulfat giebt, auf Kohle mit Natriumcarbonat geglüht, Natriumsulfid, welches auf einer Silbermünze, mit einer verdünnten Säure befeuchtet, einen braunen Fleck von Silbersulfid erzeugt. Baryumselenat erzeugt eine ähnliche Reaction; kocht man es mit concentrirter Salzsäure, so entwickelt sich Chlor und aus der Lösung fällt dann schweflige Säure rothes Selen. Baryumsilicofluorid entsteht nicht in sehr verdünnter Lösung und giebt auf Kohle kein Sulfid.

Sulfite. Die normalen und sauren Sulfite der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; die übrigen normalen Salze sind sehr schwer löslich oder fast unlöslich; die meisten derselben lösen sich aber in einer Lösung von schwefliger Säure. Bleisulfit, $PbSO_3$, ist so gut wie unlöslich in Wasser und nur sehr wenig löslich in schwefliger Säure. Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt die Sulfite unter Freiwerden von schwefliger Säure oder Schwefeldioxyd, welches leicht an seinem stechenden Geruch erkannt werden kann. Erwärmt man ein Sulfit mit Zink und verdünnter Salzsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Oxydirende Körper, wie Chlor oder Salpetersäure, verwandeln die Sulfite in Sulfate.

Thiosulfate. Die löslichen Thiosulfate sind leicht daran zu erkennen, dass ihre Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zuerst

klar und geruchlos bleibt, aber je nach der Concentration mehr oder weniger rasch sich durch ausscheidenden Schwefel trübt und den Geruch von Schwefeldioxyd annimmt. Setzt man Silbernitrat zu einer Lösung eines Thiosulfates, so erhält man einen weissen Niederschlag von $Ag_2S_2O_3$, welcher sich wieder auflöst, bis ein Ueberschuss von Silbernitrat vorhanden ist; nach einiger Zeit, oder rasch beim Erwärmen, färbt er sich schwarz, indem sich Silbersulfid, Ag_2S, bildet:

$$SO_2 \lessgtr {}^{OAg}_{SAg} + H_2O = Ag_2S + SO_2 \lessgtr {}^{OH}_{OH}.$$

(15) Nitrate. Die normalen Nitrate sind alle in Wasser löslich und die meisten krystallisirbar; einige basische sind unlöslich. Ihre nicht zu verdünnte Lösung giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Kupfer braunrothe Dämpfe. Empfindlicher ist die Reaction mit Eisenvitriol; mischt man dessen Lösung mit der eines Nitrates und lässt dann am Rande des Probirröhrchens reine, concentrirte Schwefelsäure herabfliessen, so dass zwei Schichten sich bilden, so entsteht an der Grenze derselben eine farbige Zone, welche je nach der Menge des vorhandenen Nitrates rosenroth, braun oder fast schwarz ist. Noch empfindlichere Reagentien sind Anilin, Diphenylamin und Brucin.

Alle Nitrate werden beim Glühen zersetzt, wobei die der Alkalimetalle und des Silbers zuerst in Sauerstoff und ein Nitrit zerfallen. Andere Nitrate, wie Bleinitrat, zersetzen sich beim Erhitzen in das Oxyd und Stickstoffperoxyd.

Nitrite. Diese Salze lassen sich von den Nitraten leicht dadurch unterscheiden, dass sie auf Zusatz von einer stärkeren Säure braunrothe Dämpfe entwickeln, und ihre wässerige Lösung durch Eisenvitriol braun und nach Zusatz von Essigsäure braunschwarz gefärbt wird.

Phosphate. Die gewöhnlich vorkommenden Phosphate sind Salze der Orthosäure. Die normalen Orthophosphate der Alkalimetalle sind, mit Ausnahme des Lithiumsalzes, leicht in Wasser löslich; die übrigen sind unlöslich; ebenso verhalten sich die einfachsauren Salze, während die zweifachsauren, von denen nur wenige bekannt sind, sich in der Regel in Wasser lösen. Die Constitution der Phosphate und ihre wichtigsten Reactionen sind schon ausführlich im ersten Bande beschrieben worden.

Arsenate. Dieselben sind isomorph mit den analog zusammengesetzten Phosphaten und zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den letzteren. Als Unterscheidungsmerkmale der beiden Gruppen haben wir, dass Silbernitrat in der neutralen Lösung eines Orthophosphates einen gelben Niederschlag und in der eines Arsenates einen braunrothen Niederschlag erzeugt; eine mit Salzsäure versetzte und erwärmte Lösung eines Phosphates wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, während aus der eines Arsenates allmälig gelbes Arsentrisulfid gefällt wird. Ferner entwickelt ein

Arsenat, wenn es mit Soda auf Kohle erwärmt wird, den bekannten Knoblauchgeruch, was ein Phosphat nicht thut.

Die allgemeinen Eigenschaften der Arseniate, Borate, Silicate, Carbonate u. s. w. sind schon im ersten Bande beschrieben worden.

Sulfide und Schwefelsalze.

(16) Die Verbindungen der Metalle mit Schwefel entsprechen im Allgemeinen den Oxyden, und man kann sie, wie diese, in drei Gruppen theilen, in basische Sulfide, Persulfide und säurenbildende Sulfide.

Von den basischen Sulfiden sind die der Alkalimetalle und einige der Erdalkalimetalle in Wasser löslich; diese Metalle bilden auch lösliche Hydrosulfide; dieselben, wie die löslichen Sulfide, reagiren alkalisch und vereinigen sich mit den säurenbildenden Sulfiden, die in Wasser unlöslich sind, zu Schwefelsalzen, die zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich und den Sauerstoffsalzen ganz analog zusammengesetzt sind, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Sauerstoffsalze:		Schwefelsalze:	
Kaliumcarbonat . . .	K_2CO_3	Kaliumthiocarbonat . .	K_2CS_3
Natriumpyrophosphat .	$Na_4P_2O_7$	Natriumpyrothiophosphat	$Na_4P_2S_7$
Kaliummetarsenat . .	$KAsO_3$	Kaliummetathioarsenat .	$KAsS_3$
Kaliumortharsenat . .	K_3AsO_4	Kaliumorthothioarsenat .	K_3AsS_4

Selen und Tellur bilden ähnliche Verbindungen, wie schon im ersten Bande erwähnt wurde.

Die Verbindungen der Metalle mit den übrigen Nichtmetallen sind von keinem allgemeinen Interesse; die wichtigsten derselben werden bei den betreffenden Metallen erwähnt werden.

Alkalimetalle.

Kalium, Natrium,
Rubidium, Lithium.
Cäsium,

(17) Das Wort Alkali findet sich schon bei Geber und diente ursprünglich zur Bezeichnung des aus der Asche von Seepflanzen erhaltenen kohlensauren Natriums; mit demselben Namen bezeichnete man aber auch das kohlensaure Kalium, das in der Asche der Landpflanzen enthalten ist, da man beide Salze für identisch hielt und, um sie von kohlensaurem Ammoniak oder flüchtigem Alkali zu unterscheiden, fixes Alkali oder Laugensalz nannte.

Frühe schon wurde auch erkannt, dass diese Körper durch Kalk ätzend gemacht werden können, und man unterschied daher mildes

und ätzendes Alkali, bis Black 1756 zeigte, dass ein mildes Alkali eine Verbindung eines ätzenden mit fixer Luft (Kohlendioxyd) ist. Duhamel de Monceau bewies 1736 bestimmt die schon von Stahl gemachte Wahrnehmung, dass das im Kochsalz enthaltene Alkali verschieden von dem aus der Holzasche ist, und Marggraf zeigte 1759, dass nicht nur deren Salze ganz verschieden sind, sondern auch, dass die der Kochsalzbasis der Weingeistflamme eine gelbe und die des gewöhnlichen Alkalis ihr eine violette Färbung ertheilen; man unterschied sie nun als das mineralische und das vegetabilische Alkali. Als jedoch Klaproth 1796 zeigte, dass das letztere auch im Leucit und anderen Mineralien vorkommt, schlug er für das letztere das Wort Kali vor, während die Franzosen aus unserem Worte Potasche, welches wohl daher kommt, dass sie früher in Töpfen gebrannt wurde, *potasse* machten und damit das reine Kali bezeichneten, wie auch die Engländer, welche dafür früher *potassa* und jetzt *potash* gebrauchen. Für das mineralische Alkali wählte Klaproth die Bezeichnung Natron, welches Wort früher gleichbedeutend mit Soda war, wie das Natron noch jetzt auf englisch heisst, während die Franzosen es *soude* nennen. Diese verschiedenen Ausdrücke wurden früher als gleichbedeutend mit fixem Alkali benutzt und bezeichneten nur verschiedene Varietäten nach ihrer Abstammung.

Die Alkalien wurden während langer Zeit für einfache Körper gehalten; Lavoisier vermuthete schon, wegen ihrer Analogie mit den Metalloxyden, dass sie Sauerstoff enthielten, und die Vermuthung wurde 1807 durch H. Davy bewiesen, welcher aus ihnen die Metalle isolirte.

Die Alkalimetalle schmelzen bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, verflüchtigen sich bei starkem Erhitzen und bilden je nur ein Chlorid. Sie verbrennen beim gelinden Erhitzen an der Luft, zersetzen Wasser mit grosser Heftigkeit unter Bildung von Hydroxyden (Alkalien), welche die kräftigsten Basen sind.

Kalium.

$K = 39{,}04.$

(18) Die Entdeckung dieses Metalles wird von Davy mit folgenden Worten beschrieben:

„Ein Stückchen reines Kali, welches einige Stunden der Atmosphäre ausgesetzt war, um seine Oberfläche (durch Anziehen von Feuchtigkeit) leitend zu machen, wurde auf eine isolirte Platinschale gelegt, welche in Verbindung stand mit der negativen Seite einer Batterie mit 250 Platten, die in intensiver Thätigkeit war, und ein Platindraht, der mit der positiven Seite verbunden war, wurde in Berührung mit der Oberfläche des Kalis gebracht. Der ganze Apparat befand sich in der offenen Atmosphäre.

Unter diesen Umständen fand eine lebhafte Einwirkung statt. Das Kali fing an zu schmelzen an seinen beiden Elektrisationspunkten; an seiner Oberfläche fand ein lebhaftes Aufbrausen statt, während an der unteren Seite keine elastische Flüssigkeit entwickelt wurde; aber kleine Kügelchen mit lebhaftem, starkem Metallglanz erschienen, von denen einige mit Explosion und heller Flamme verbrannten, sobald sie gebildet waren, und andere blieben, aber anliefen und dann mit einem weissen Ueberzuge bedeckt wurden.

Wie viele Versuche zeigten, waren diese Kügelchen die Substanz, die ich suchte, ein eigenthümliches, brennbares Princip, die Basis des Kalis" [1]).

Davy nannte dieses neue Element Potassium, welches Wort von Gilbert ins Deutsche mit Kalium übersetzt wurde.

Gay-Lussac und Thénard [2]) fanden 1808, dass dieses Metall auch erhalten wird, wenn man Kali mit Eisenfeile oder Draht zur schwachen Weissgluth erhitzt, und in demselben Jahre zeigte Curaudau [3]), dass man statt des Eisens Kohle anwenden kann.

Die Entdeckung des Kaliums und des Natriums, welches letztere Davy in ähnlicher Weise erhielt, erregte grosses Aufsehen wegen der merkwürdigen Eigenschaften der neuen Metalle, welche von Einigen nicht für Elemente gehalten wurden, sondern für Verbindungen solcher mit Wasserstoff; eine Stütze für diese Ansicht fand man darin, dass zu derselben Zeit nachgewiesen wurde, dass die Aetzalkalien Wasserstoff enthalten. Die genauere Untersuchung der neuen Metalle stellte jedoch bald ihre elementare Natur fest.

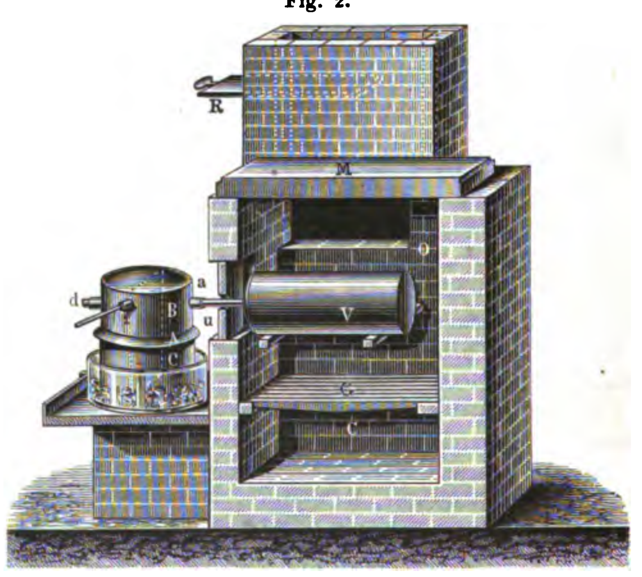
Das Kalium findet sich in der Natur sehr verbreitet und bildet einen Bestandtheil vieler Silicate, wie Kaliglimmer, Kalifeldspath, Leucit, Andesin u. s. w. Kaliumchlorid oder Sylvin, KCl, findet sich in Salzlagern, und Carnallit, $KCl, MgCl_2 + 6 H_2O$, Kainit ($K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6 H_2O$), Polyhalit ($K_2SO_4, MgSO_4, 2 CaSO_4 + 2 H_2O$), kommen u. a. in mächtigen Lagern in Stassfurt und Vienenburg vor. Kaliumchlorid und andere Kaliumverbindungen finden sich auch in geringer Menge im Meerwasser, im Wasser des Todten Meeres, in Salzsoolen und Quellwassern. Sämmtliche fruchtbare Bodenarten enthalten Kaliumverbindungen, welche es an die Pflanzen abgeben, die ohne Zufuhr dieser Salze nicht gedeihen können. Dieselben enthalten vorzugsweise Kaliumsalze organischer Säuren, welche beim Einäschern in Kaliumcarbonat verwandelt werden. Im Thierkörper sind Kaliumphosphat, Kaliumchlorid und andere Kaliumverbindungen enthalten, zusammen mit Natriumverbindungen, die aber gegen die ersteren zurücktreten und im Fleische fast gar nicht vorkommen (Liebig). Sehr reich an Kaliumsalzen ist der Schweiss der Schafwolle.

---

[1]) Phil. Trans. 1808, 1, 5. — [2]) Ann. Chim. 65, 325. — [3]) Ibid. 66, 97.

(19) Die erste Methode, Kalium im grösseren Maassstabe darzustellen, rührt von **Brunner** her und wurde von **Wöhler** verbessert. Weinstein (saures Kaliumtartrat) wird in einem bedeckten Tiegel verkohlt und der Rückstand, welcher ein inniges Gemisch von Kaliumcarbonat und Kohle ist, mit grobem Kohlenpulver gemischt in eine schmiedeeiserne Quecksilberflasche *V*, Fig. 2, gebracht, in welche eine höchstens 120 mm lange eiserne Röhre *u* eingeschraubt ist. Die Flasche wird in einen gut ziehenden Ofen gelegt, so dass die Röhre durch die vordere Wand geht, und erhitzt, bis ein an der Luft entzündliches Gas austritt. Man verbindet dann die Röhre mit einer eisernen oder kupfernen Vorlage *A*, welche rectificirtes Steinöl enthält


Fig. 2.



und ein Abzugsrohr für das gebildete Kohlenoxyd hat. Das Kalium, welches sich unter dem kalt gehaltenen Steinöl verdichtet, entsteht nach der Gleichung:

$$K_2CO_3 + 2C = K_2 + 3CO.$$

Statt des verkohlten Weinsteins kann man auch ein inniges Gemisch von Kaliumcarbonat und Kohle benutzen, welches man dadurch erhält, dass man eine Lösung von 12 Thln. Kaliumcarbonat mit 5 Thln. feinen und 5 Thln. groben Kohlenpulvers mischt und die Masse nach dem Eintrocknen erhitzt, um alles Wasser zu entfernen.

Brunner's Methode hat verschiedene Nachtheile; die Ausbeute fällt sehr wechselnd aus und manchmal erhält man gar kein Kalium, da dasselbe sich bei höherer Temperatur mit Kohlenoxyd zu einer eigenthümlichen, schwarzen, sehr explosiven Verbindung vereinigt,

welche die Zusammensetzung $C_6O_6K_6$ hat und von Salzsäure in Hexhydroxybenzol, $C_6(OH)_6$, verwandelt wird. Je weniger rasch abgekühlt wird, desto mehr bildet sich von dieser Verbindung, welche nicht bloss die Ausbeute vermindert, sondern auch das Abzugsrohr verstopft, und so Veranlassung zu sehr gefährlichen Explosionen geben kann. Diese schwarze Verbindung ist dem überdestillirten Kalium stets beigemischt und macht es explosiv. Um es zu reinigen, destillirt man es, mit Steinöl befeuchtet, aus einer eisernen Flasche und fängt den Dampf unter Steinöl auf oder man presst es unter erwärmtem Steinöl durch Leinwand.

Donny und Mareska[1]) haben das alte Verfahren verbessert durch Erfindung einer Vorlage, in welcher die Condensation sehr

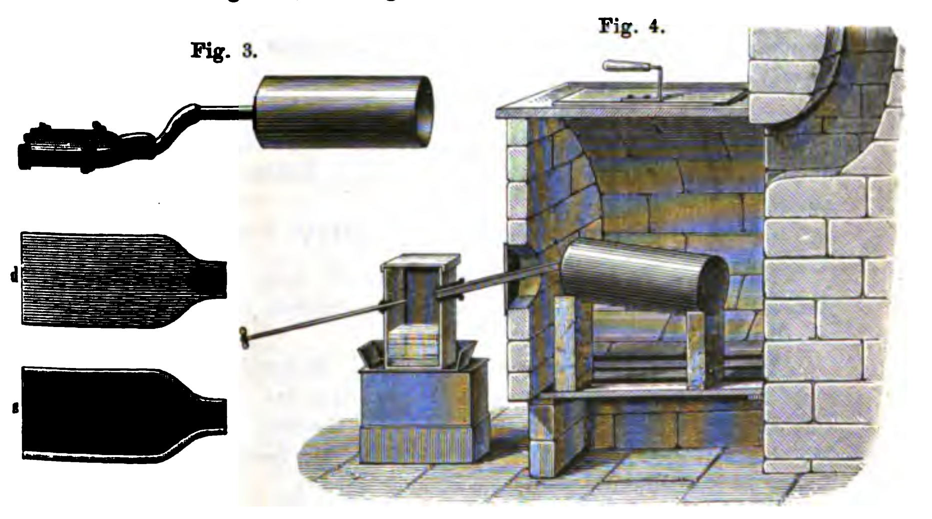


Fig. 3. Fig. 4.

schnell stattfindet. Dieselbe besteht aus zwei Stücken von Eisenblech *d* und *s*, Fig. 3, welche, wenn sie zusammengelegt werden, eine längliche, flache Büchse bilden, die an beiden Enden offen ist und an dem einen in einen Hals endigt, mit dem man sie mit dem Retortenhalse verbinden kann. Das Blech hat eine Dicke von 0,004 m, die Länge der Vorlage ist 0,3 m, die Breite 0,12 m und die innere Höhe 0,006 m. Dieselbe wird mit der schmiedeeisernen Retorte verbunden, wie Fig. 3 und 4 zeigen; da letztere bei der hohen Temperatur stark oxydirt wird, so bestreicht man sie, sobald sie zu glühen anfängt, mit gepulvertem, wasserfreiem Borax, welcher schmilzt und sie mit einem Firniss überzieht. Wenn die Retorte weissglühend wird und weisse Kalidämpfe entweichen, legt man die Vorlage vor, aus der nun am anderen Ende eine Flamme von Kohlenoxyd erscheint. Nach

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 35, 147.

einer halben Stunde ist die Vorlage nahezu gefüllt; man nimmt sie ab, taucht sie in ein Gefäss mit Steinöl, welches man verschliesst und lässt erkalten. Man öffnet sie dann, kratzt das Kalium mit einem Meissel ab und reinigt es durch Destillation. Die Ausbeute ist ungefähr 57 Proc. der theoretischen Menge; gereinigter Weinstein eignet sich zur Darstellung weniger als der rohe, welcher immer Calciumtartrat enthält. Dasselbe wird beim Glühen in Calciumcarbonat verwandelt; diese mechanische Beimischung verhindert, dass das Kaliumcarbonat schmelzen und sich von der Kohle trennen kann. Beim Glühen des Calciumcarbonates entwickelt sich Kohlendioxyd, welches die Verflüchtigung des Kaliums beschleunigt.

Clemens Winkler[1]) erhielt das Metall durch Reduction von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat mittelst Magnesium. Bei Anwendung des ersteren vollzieht sich die Reduction glatt im Sinne der Gleichung:

$$KOH + Mg = K + MgO + H.$$

Bei Anwendung von Kaliumcarbonat kann unter Umständen, durch Auftreten von Kohlenoxydgas, auch Kohlenoxydkalium entstehen:

$$K_2CO_3 + 2Mg = K_2 + 2MgO + CO.$$

Nach dem Vorschlage von Winkler soll man zu geschmolzenem Aetzkali, Magnesium, welches vorher zum Glühen erhitzt wurde, hinzugeben.

Im Kleinen kann man Kalium durch Elektrolyse von Kaliumcyanid darstellen, welches man so erhitzt, dass das geschmolzene Salz sich mit einer festen Kruste bedeckt. Als Batterie nimmt man zwei bis vier Bunsen'sche Zellen, die aus Gaskohle bestehen müssen, da Platin in Kaliumplatincyanid verwandelt wird [2]).

Anstatt Kaliumcyanid kann man auch ein Gemisch von 2 Mol. Kaliumchlorid und 1 Mol. Calciumchlorid, welches leichter schmilzt als das erstere Salz allein, durch eine sechszellige Batterie mit Kohlenpolen zersetzen. Nach 20 Minuten lässt man erkalten und öffnet den Tiegel unter Steinöl. Auf diese Weise erhält man leicht fast chemisch reines Kalium (Matthiessen).

(20) Kalium ist ein silberweisses, glänzendes Metall, welches das specif. Gew. 0,875 bei 13° hat[3]). Bei 0° ist es spröde, bei 15° wird es wachsweich und bei 62,5° schmilzt es (Bunsen) zu einer Flüssigkeit, die wie Quecksilber aussieht. In flüssigem, wasserfreiem Ammoniak löst es sich zu einer schön blauen Flüssigkeit auf, aus der sich, wenn man das Ammoniak verdampfen lässt, das reine Metall wieder aus-

[1]) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 1890, S. 50. — [2]) Linnemann, Journ. prakt. Chem. 73, 415. — [3]) Baumhauer, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 655.



scheidet[1]). Es lässt sich leicht in Krystallen erhalten, wenn man es in einer zugeschmolzenen, mit Leuchtgas gefüllten Glasröhre schmilzt, und wenn die Masse anfängt zu erstarren, die Röhre umdreht, um das noch flüssige Metall von den Krystallen ablaufen zu lassen. Man erhält so quadratische Octaëder, welche einen grünlich-blauen Schimmer haben[2]). Es siedet zwischen 719 bis 731° [3]) und bildet einen schön grünen Dampf, dessen Volumgewicht noch nicht bestimmt werden konnte, da er Gefässe von Glas oder Porcellan stark angreift und mit Eisen, Silber oder Platin sich legirt[4]).

Um die grüne Farbe des Kaliumdampfes in der Vorlesung zu zeigen, verdampft man das Metall in einer weiten, etwa 0,3 m langen, horizontalen Glasröhre in einem Strome von trockenem, reinem Wasserstoff. Die Röhre füllt sich bald mit dem prachtvoll grünen Dampfe, der sich an den kälteren Stellen als glänzender Metallspiegel verdichtet, während der aus der engen Oeffnung ausströmende, kaliumhaltige Wasserstoff mit prächtig violettem Lichte und Ausstossung weisser Kalidämpfe verbrennt (Kämmerer).

Kalium ist nach Rubidium und Cäsium das elektropositivste Metall. In vollkommen trockener und reiner Luft bleibt es unverändert; in gewöhnlicher aber verwandelt es sich bald in Aetzkali und Kaliumcarbonat. Eine frische Schnittfläche leuchtet im Dunkeln einige Zeit, und setzt man es in dünnen Schnitten der Luft aus, so findet die Oxydation so rasch statt, dass es häufig Feuer fängt, wobei es mit schön violetter Flamme verbrennt.

Vollständig trockenes Sauerstoffgas oxydirt das Kalium nicht, so dass Kalium selbst in einer Sauerstoffatmosphäre destillirt werden kann (Wilmot Holt und W. Edgar Lims).

Auf Wasser geworfen, tritt ebenfalls Entzündung ein; das Wasser wird zersetzt und der sich entwickelnde, durch die auftretende Wärme sich entzündende Wasserstoff ist durch das brennende Kalium violett gefärbt. Die geschmolzene Metallkugel schwimmt dabei lebhaft auf dem Wasser herum, wird rasch kleiner und zuletzt bleibt ein rothglühendes Kügelchen von Aetzkali, das sich im Wasser unter Explosion auflöst. Die Ursache dieser Explosion ist der umgekehrte Leidenfrost'sche Versuch, den man illustriren kann, wenn man ein Ellipsoid aus Silber von etwa 150 g Gewicht, welches mit einer Oese versehen ist, an der man einen Kupferdraht befestigt, zur heftigen Rothgluth erhitzt und dann rasch in ein grosses Becherglas mit Wasser taucht. Das Metall sinkt ohne Zischen ein und bleibt einige Secunden rothglühend; dann aber erfolgt eine plötzliche Explosion, durch welche das Wasser herumgeschleudert und das Becherglas gewöhnlich zertrümmert wird (Hofmann).

---

[1]) Seeley, Chem. News 23, 169. — [2]) C. E. Long, Chem. Soc. Journ. 13, 122. — [3]) Carnelley u. Williams, Journ. Chem. Soc. 35, 565. — [4]) V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 391.

Das Kalium verbindet sich mit Feuererscheinung, und oft unter Explosion, mit den Elementen der Chlorgruppe und beim gelinden Erhitzen mit Schwefel. Es zersetzt entweder bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur die meisten Sauerstoffverbindungen; auf concentrirte Salpetersäure geworfen, erzeugt es eine gefährliche Explosion.

Wegen seiner reducirenden Eigenschaften wurde es früher häufig benutzt zur Darstellung des Bors und Siliciums aus ihren Oxyden und des Magnesiums, Aluminiums und anderer Metalle aus den Chloriden, sowie auch zur Analyse sauerstoffhaltiger Gase, wie Stickoxydul und Stickoxyd. Jetzt wendet man dazu aber das leichter darstellbare und billigere Natrium an.

Kalium und Wasserstoff.

Kaliumhydrogenid, K_4H_2.

(21) Gay-Lussac und Thénard beobachteten, dass, wenn man Wasserstoff über nicht bis zum Glühen erhitztes Kalium leitet, es ungefähr ein Viertel der Menge absorbirt, welche es bei der Zersetzung von Wasser entwickelt, und zu einem grauen Pulver wird, welches beim Glühen in Wasserstoff und Kalium zerfällt. Diese Verbindung, welche den Wasserstoff als Hydrogenium enthält (Band I, §. 39), ist von Troost und Hautefeuille näher untersucht worden [1]), welche fanden, dass Kalium bei 200° langsam und zwischen 300 bis 400° rascher 126 Raumtheile Wasserstoff absorbirt und eine glänzende, spröde, krystallinische Verbindung bildet, welche sich an der Luft entzündet.

Kalium und Sauerstoff.

(22) Diese Elemente bilden zwei Oxyde:

Kaliummonoxyd, K_2O,
Kaliumtetroxyd (Kaliumsuperoxyd), K_2O_4.

Das erste ist eines der kräftigsten basischen Oxyde, und das zweite gehört zur Classe der Peroxyde; ausserdem scheint noch ein niedrigeres Oxyd zu existiren, welches eine bläuliche Masse bildet und entsteht, wenn man dünne Blättchen von Kalium mit wenig Luft in Berührung lässt. Wenn man in dem §. 20 beschriebenen Versuche den Wasserstoff durch trockene Luft verdrängt, so verwandelt sich der glänzende Metallspiegel in einen intensiv blauen Körper, welcher allmälig in weisses Kaliumoxyd übergeht.

Kaliumoxyd, K_2O.

Wenn man Kalium in trockener Luft erhitzt, so fängt es Feuer und verbrennt zu einem Gemisch der beiden Oxyde, welches, wenn es

1) Ann. Chim. Phys. [5] 2, 273.



sehr heftig erhitzt wird, Sauerstoff abgiebt und das Monoxyd zurücklässt (Davy). Dasselbe bildet sich auch, wenn man Aetzkali mit Kalium zusammenschmilzt:

$$2KOH + K_2 = 2K_2O + H_2.$$

Keine dieser Methoden liefert die reine Verbindung, welche man erhält, wenn man Kalium zum Schmelzen erhitzt und, ohne weiter zu erwärmen, die richtige Menge von trockener, reiner Luft darüber leitet. Das Kalium breitet sich als dünne Schicht aus, welche mit weissem Rauch zu dem Monoxyd verbrennt[1]). Dasselbe ist eine graue, spröde Masse mit muscheligem Bruch, welche etwas über Rothgluth schmilzt und sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt. Nach Beketow wird es schon beim gelinden Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff zu Metall reducirt, was leicht verständlich ist, da folgende Reaction eintritt, bei der 7190 Wärmeeinheiten frei werden[2]):

$$K_2O + H = KOH + K.$$

Mit 1 Mol. Wasser zusammengebracht, erhitzt es sich zum Glühen und bildet Kaliumhydroxyd (Berzelius):

$$K_2O + H_2O = 2KOH.$$

Kaliumhydroxyd oder Kaliumhydrat, KOH.

(23) Diese Verbindung, welche gewöhnlich mit ihrem alten Namen Kali oder Aetzkali bezeichnet wird, wurde nach der Entdeckung des Kaliums für dessen Oxyd angesehen; aber Darcet der Jüngere[3]) zeigte 1808, dass die geglühten Aetzalkalien noch einen fremden Bestandtheil enthalten, wahrscheinlich Wasser, was daraus hervorgehe, dass die Menge von Alkali, die in einem bestimmten Gewichte kohlensauren Alkalis enthalten ist, mehr Säure sättigen kann, als dieselbe Menge von geglühtem Aetzkali[4]).

Berthollet hatte sich damals durch seine eigenen Versuche überzeugt, dass dieses richtig ist, und Gay-Lussac und Thénard, sowie Davy bestimmten dann genau den Wassergehalt des Kalis und Natrons, welche jetzt als Hydrate angesehen wurden.

Das Aetzkali galt folglich als eine Verbindung von Kaliumoxyd mit Wasser, und erst viel später erkannte man, dass es ein Hydroxyd ist oder eine Verbindung, welche sich dadurch vom Wasser ableitet, dass ein Theil seines Wasserstoffes durch Kalium ersetzt ist.

Um Aetzkali darzustellen, löst man 1 Thl. Kaliumcarbonat in 12 Thln. Wasser, bringt die Lösung in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Sieden und setzt dann allmälig so lange Kalkbrei zu, bis

---

[1]) Kühnemann, Chem. Centr. 1863, S. 491. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2058; s. auch ibid. 12, 856. — [3]) Kühnemann, Chem. Centr. 1863, S. 491. — [4]) Ann. Chim. 68, 175.



eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf Zusatz einer Säure kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Hierbei muss man darauf achten, dass das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird, da bei zu wenig Wasser das Kaliumcarbonat nur unvollständig zersetzt wird, da concentrirte Kalilauge, mit Calciumcarbonat gekocht, dem letzteren Kohlensäure entzieht und Aetzkalk gebildet wird (Liebig). Die kohlensäurefreie Lösung lässt man in dem wohl bedeckten Kessel absetzen oder besser noch bringt sie rasch in Flaschen, lässt erkalten, zieht die klare Lauge ab und dampft sie in einer Silberschale ein, bis das zurückbleibende Kaliumhydroxyd zu verdampfen anfängt.

Das käufliche Aetzkali wird auf die eben beschriebene Methode gewonnen; dasselbe, welches gewöhnlich in Stangenform verkauft wird, enthält immer mehr oder weniger Wasser und, wenn es aus nicht chemisch reinem Kaliumcarbonat dargestellt wurde, dessen Verunreinigungen, namentlich Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumsilicat und Thonerde. Um es zu reinigen, löst man es in reinem Weingeist, lässt absetzen und dampft die klare Lösung in einer Silberschale ein (*Potasse à l'alcool*, Berthollet). Man erhält es so frei von Sulfat und Thonerde; es enthält jedoch noch Spuren von Kaliumchlorid, Kaliumcarbonat und Kaliumacetat, welches sich durch Einwirkung des Aetzkalis auf Alkohol bildet.

Reines Aetzkali gewinnt man, wenn man gepulvertes Kaliumsulfat in eine heisse, concentrirte Lösung von Baryumhydroxyd (Aetzbaryt) einträgt, bis etwas Kaliumsulfat im Ueberschuss vorhanden ist, das man dann durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernt; die vom Baryumsulfat klar abgezogene Lösung wird in einer Silberschale verdampft, wobei noch etwa in Lösung vorhandener Baryt aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und als Baryumcarbonat gefällt wird [1]).

Wöhler wendet zur Gewinnung von reinem Aetzkali gereinigten Salpeter an, den er mit 2 bis 3 Thln. in Stückchen zerschnittenen Kupferbleches in einem kupfernen Tiegel eine halbe Stunde zur Rothgluth erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man Wasser hinzu, wobei sich die Masse stark erhitzt, lässt die Lösung sich absetzen und dampft die klare Flüssigkeit ein [2]). Will man sich rasch eine kleine Menge von reinem Aetzkali verschaffen, so lässt man blankes Kalium auf kohlensäurefreies, destillirtes Wasser einwirken.

(24) Das reine Aetzkali ist ein harter, weisser, spröder Körper, der ein strahliges Gefüge hat, unter Rothgluth zu einer wasserhellen, öligen Flüssigkeit schmilzt und bei starker Rothgluth in weissen Dämpfen sich verflüchtigt. Der Dampf zerfällt bei Weissgluth in Kalium, Wasserstoff und Sauerstoff [3]), und hierauf beruht nach Deville die Bildung von Kalium nach Gay-Lussac's Verfahren. Erhitzt man

---

[1]) Schubert, Journ. prakt. Chem. 26, 117. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 87, 373. — [3]) Quart. Journ. Chem. Soc. 14, 267.



es mit Kieselerde oder Bortrioxyd, so entsteht Kaliumsilicat oder Kaliumborat, und es entweicht Wasser.

Es löst sich unter Erwärmen in Wasser; nach Bineau nimmt ein Theil desselben in der Kälte 2,13 Thle. Aetzkali auf. Beim Erkalten einer heiss concentrirten Lösung krystallisirt die Verbindung KOH + $2 H_2O$ in Rhomboëdern aus.

Die Lösung des Aetzkalis, welche Kalilauge genannt wird, schmeckt sehr ätzend und greift die Haut und andere thierische und pflanzliche Stoffe an. Ihr specifisches Gewicht ist nach den von Gerlach[1]) berechneten Versuchen von Tünnermann und Schiff bei 15°:

Gehalt in Proc.	Specif. Gew.	Gehalt in Proc.	Specif. Gew.
1	1,009	40	1,411
5	1,041	45	1,475
10	1,083	50	1,539
15	1,128	55	1,604
20	1,177	60	1,667
25	1,230	65	1,729
30	1,288	70	1,790
35	1,349		

Nach Pickering[2]) sind die Dichten von Lösungen von Kaliumhydroxyd bei 15° C.:

Procente KOH	D	Procente KOH	D	Procente KOH	D
0	0,99918	18	1,16875	36	1,35485
1	1,00834	19	1,17855	37	1,36586
2	1,01752	20	1,18839	38	1,37686
3	1,02671	21	1,19837	39	1,38793
4	1,03593	22	1,20834	40	1,39906
5	1,04517	23	1,21838	41	1,41025
6	1,05443	24	1,22849	42	1,42150
7	1,06371	25	1,23866	43	1,43289
8	1,07302	26	1,24888	44	1,44429
9	1,08240	27	1,25918	45	1,45577
10	1,09183	28	1,26954	46	1,46733
11	1,10127	29	1,27997	47	1,47896
12	1,11176	30	1,29046	48	1,49067
13	1,12031	31	1,30102	49	1,50245
14	1,12991	32	1,31166	50	1,51430
15	1,13995	33	1,32236	51	1,52622
16	1,14925	34	1,33313	52	1,53822
17	1,15898	35	1,34396		

[1]) Compt. rend. 45, 857. — [2]) Philos. Mag. [5] 37, 359.

Das Aetzkali findet vielfache Verwendungen; die Kalilauge, sowie die feste Verbindung, benutzt man zur Absorption von Kohlendioxyd in der organischen und unorganischen Analyse. Das feste Aetzkali wird als Aetzmittel in der Chirurgie angewandt, und da es sehr begierig Wasser anzieht, dient es als Trockenmittel für gewisse Gase und Flüssigkeiten, namentlich organische, welche es nicht auflösen oder von ihm angegriffen werden. Die Hauptanwendung ist aber für die Darstellung der weichen Seife oder Schmierseife; die Seifensieder stellten sich früher ihre Lauge aus Holzasche dar, welche ausgelaugt und die Lösung mit Kalkmilch gekocht wurde. Jetzt benutzt man dazu die rohe Potasche (Kaliumcarbonat), welche im Grossen dargestellt wird.

Kaliumtetroxyd, K_2O_4.

(25) Dieses Oxyd, welches von Gay-Lussac und Thénard entdeckt wurde, bildet sich beim Erhitzen von Kalium, bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff, wobei es sich bei 60 bis 80° entzündet und, wenn man die Oberfläche erneuert, zu Peroxyd verbrennt.

Nach Vernon Harcourt[1]) bringt man reines Kalium in einen mit Stickstoff gefüllten Kolben aus schwer schmelzbarem Glase und erhitzt das Metall zum Schmelzen. Wenn man dann den Stickstoff allmälig duch Luft verdrängt, so färbt sich das Kalium zuerst dunkelblau, dann beginnt es zu erglühen und mattweisse Auswüchse treten auf, bis nach einigen Stunden alles Metall in ein gelbes Pulver verwandelt ist, über welches man, um es vollständig zu oxydiren, noch einen langsamen Strom von Sauerstoff leitet.

Kaliumperoxyd ist ein dunkelgelbes Pulver, welches schwieriger als Aetzkali zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten in Blättern erstarrt. Bei Weissgluth zerfällt es in Kaliumoxyd und Sauerstoff (Davy). In Wasser löst es sich unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Aetzkali, Wasserstoffperoxyd und freiem Sauerstoff. Kohlenoxyd greift es bei einer etwas über 100° liegenden Temperatur an, wobei Kaliumcarbonat und ein dem angewandten Kohlenoxyd gleicher Raumtheil Sauerstoff gebildet werden:

$$K_2O_4 + CO = K_2CO_3 + O_2.$$

Phosphor und Schwefel wirken heftig darauf ein und erzeugen phosphorsaures oder schwefelsaures Kalium; es oxydirt auch unter Feuererscheinung Kalium, Arsen, Antimon, Zink und andere Metalle und ohne Entzündung Wismuth, Blei, Eisen und Silber.

Nach den Versuchen von Harcourt[2]) scheint ein Dioxyd, K_2O_2, zu existiren, was Holt und Sims indess bestreiten, und nach einer

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 279. — [2]) Journ. Chem. Soc. 14, 267.



späteren Untersuchung von Lupton[1]) auch die Verbindungen K_8O_5, K_6O_4 und K_4O_3; die erstere derselben ist blau, und Lupton glaubt, dass sie identisch mit dem oben erwähnten Suboxyd ist.

Salze des Kaliums.

(26) Kaliumchlorid, KCl, ist ein dem Kochsalze sehr ähnlicher Körper, mit dem es früher verwechselt wurde. Es findet sich im Meerwasser und gewissen Salzsoolen und bildet einen Hauptbestandtheil des Stassfurter Abraumsalzes. Dieses Salz, welches in einer Mächtigkeit von ungefähr 30 m das Hangende des Stassfurter Steinsalzlagers bildet, besteht hauptsächlich aus Carnallit, KCl, $MgCl_2 + 6H_2O$, und Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, welche mit Schichten von mehr oder weniger reinem Steinsalz abwechseln; daneben enthält es Tachhydrit, $CaCl_2$, $2MgCl_2 + 12H_2O$, und Nester von Boracit, $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$; sowie Kainit, $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$, und Sylvin, KCl, welche beide durch Einwirkung von Wasser erzeugte secundäre Bildungen zu sein scheinen[2]).

In diesen Mineralien ist eine geringe Menge des Kaliumchlorides durch Kaliumbromid ersetzt, und die Kieseritlager schliessen Krystalle von Anhydrit, $CaSO_4$, ein. Im Liegenden des Abraumsalzes kommt ausserdem noch Polyhalit, $2CaSO_4, MgSO_4, K_2SO_4 + 2H_2O$, vor.

Diese Mineralien beweisen, dass das Stassfurter Salzlager durch Verdampfen eines geschlossenen Meeresbeckens entstanden ist; denn bei der Darstellung von Seesalz in den sogenannten Salzgärten scheiden sich beim Verarbeiten der Mutterlaugen obige Salze aus. Aehnliche Ablagerungen finden sich auch in einigen anderen Steinsalzlagern, wie in dem von Kalusz in den Ostkarpathen, während sie in den meisten fehlen, wahrscheinlich, weil diese einmal vorhandene, obere Schicht später durch Wasser weggewaschen wurde, in Stassfurt dagegen mit einer Wasser nicht durchlassenden Mergelschicht bedeckt ist.

Die Verarbeitung des Abraumsalzes ist ganz ähnlich den Methoden, welche Balard[3]) und Merle[4]) für die Darstellung von Kaliumchlorid aus Meerwasser, und Hermann[5]) für dessen Gewinnung aus gewissen Soollaugen vorschlugen. Während aber dieselben die einzelnen Bestandtheile durch fractionirtes Verdampfen und Krystallisiren möglichst trennen, hat es die Stassfurter Industrie mit einem Gemisch der verschiedenen Salze zu thun, und die theoretischen Grundlagen der Fabrikation beruhen darauf, dass Carnallit viel leichter löslich ist, als Steinsalz und Kieserit, dass er von Wasser in sehr leicht lösliches Magnesiumchlorid und sich ausscheidendes Kaliumchlorid zerlegt wird,

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 29, 565. — [2]) Frank, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1, 121. — [3]) Jahresb. Chem. Technol. 1865, S. 296. — [4]) Bull. Soc. Chim. [2] 10, 63. — [5]) Journ. prakt. Chem. 60, 284.



und dass ferner Natriumchlorid leichter löslich in Wasser als Kaliumchlorid ist.

Das Rohsalz wird in Wasser, das durch Einblasen von Dampf erhitzt wird, aufgelöst und die Lösung auf 60 bis 70° abgekühlt, worauf sich ein Theil des Kochsalzes mit nur wenig Chlorkalium abscheidet; die davon getrennte Lauge scheidet dann beim Stehen etwa 70procentiges Kaliumchlorid aus, welches mit wenig kaltem Wasser behandelt wird, um das Kochsalz möglichst zu entfernen; man erhält so je nach der Dauer des Waschens ein Salz, das 80 bis 95 Proc. Chlorkalium enthält.

Ein zweites Verfahren gründet sich darauf, dass Carnallit in überschüssiger, heisser Magnesiumchloridlösung leicht löslich ist, während Steinsalz und Magnesiumsulfat sich darin nur wenig lösen. Die von den letzteren Salzen abgezogene Lauge scheidet beim Erkalten Krystalle von Carnallit aus, welcher von der Mutterlauge getrennt und in heissem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich grobkörniges Kaliumchlorid aus, welches durch Waschen mit kaltem Wasser auf einen Gehalt von 98 bis 99 Proc. gebracht werden kann.

Die verschiedenen Mutterlaugen und Waschwasser werden weiter auf die darin enthaltenen Salze verarbeitet [1]).

In Kalusz finden sich Lager von Sylvin mit Steinsalz, welche man für sich ausbeutet. Aus diesem „Sylvinerz" gewinnt man reines Kaliumchlorid sehr einfach, indem man es mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumchlorid und Kaliumchlorid erhitzt, wobei, da letzteres, im Gegensatz zu Kochsalz, in heissem Wasser viel löslicher ist als in kaltem, sich nur das Kaliumsalz löst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Die Mutterlaugen dienen dann zu weiterem Aussiehen des Minerales.

(27) In den Salzgärten an der West- und Südküste Frankreichs wird die Mutterlauge, welche nach dem Ausscheiden des Kochsalzes zurückbleibt, zur Gewinnung von Kaliumchlorid und Natriumsulfat benutzt. Dieselbe, deren specif. Gew. 1,22 ist, wird während des Sommers in Reservoirs aufbewahrt, wobei ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Kochsalz auskrystallisirt. Die Mutterlauge von diesem gemischten Salze wird in flachen Kesseln eingedampft und krystallisiren gelassen, um Carnallit zu erhalten, welcher dann, wie oben schon beschrieben, behandelt wird [2]).

Kaliumchlorid krystallisirt wie Kochsalz in Würfeln (vergl. Bd. I, S. 891) und hat einen rein salzigen Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 1,995; es schmilzt bei 734° (Carnelley [3]) und verflüchtigt sich ziemlich leicht bei starker Rothgluth. 100 Thle. Wasser lösen

[1]) Ber. über d. Entwickl. der chem. Industr. 1, 351. — [2]) Ibid. 1, 410. — [3]) Journ. chem. Soc. 33, 279.



bei 0° 28,5, bei 15° 33,4 und beim Siedepunkt der Lösung (110°) 59 Thle. des Salzes. Die Auflösung von Chlorkalium ist mit einer Temperaturerniedrigung verbunden: 30 Thle. Chlorkalium in 100 Thln. Wasser von 13° gelöst, erniedrigen die Temperatur auf — 0,6°. In Alkohol und concentrirter Salzsäure ist es fast unlöslich. Wenn man Kaliumchlorid mit Kalium im Wasserstoffstrome zusammenschmilzt, oder geschmolzenes Kaliumchlorid der Elektrolyse unterwirft, so erhält man eine dunkelblaue Masse, welche das dem schon erwähnten Suboxyd entsprechende Subchlorid zu sein scheint.

Das Kaliumchlorid dient zur Darstellung anderer Kaliumsalze, wie des chlorsauren, kohlensauren und chromsauren Kaliums; im unreinen Zustande wird es als Zusatz für künstliche Dünger benutzt[1]).

Kaliumbromid, KBr, erhält man durch Lösen von Brom in Kalilauge, wobei ein Gemisch von Bromid und Bromat entsteht; dieses wird nach dem Eindampfen schwach geglüht. Man kann auch das durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Eisenfeile entstehende Eisenbromid mit Kaliumcarbonat zersetzen, oder man stellt sich durch Zusammenbringen von Brom, Wasser und amorphem Phosphor wässerige Bromwasserstoffsäure dar und neutralisirt mit Kalkmilch, wobei sich unlösliches Calciumphosphat und Calciumphosphit bilden, während Calciumbromid in Lösung geht, welches mit Kaliumcarbonat zerlegt wird.

Es krystallisirt in Würfeln, schmeckt stechend salzig, ist leicht in Wasser und schwer in Weingeist löslich, schmilzt bei 699° (Carnelley) und ist ein werthvolles Arzneimittel, das namentlich bei Nervenleiden häufig gegeben wird.

(28) Kaliumjodid, KJ, wird aus Jod auf ähnliche Weise wie das Bromid aus Brom erhalten. Man stellt es auch aus Cuprojodid, Cu_2J_2, dar, welches in Peru aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters im Grossen gewonnen wird, indem man sie mit Kupfersulfat unter Zusatz von Natriumsulfit fällt. Man schlämmt es in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf, leitet Schwefelwasserstoff ein und neutralisirt das Filtrat mit saurem Kaliumcarbonat. Kaliumjodid krystallisirt ebenfalls in Würfeln, welche durchsichtig sind, wenn sie sich aus nicht zu concentrirter Lösung ruhig absetzen, während aus heisser Lösung sich trübe, porcellanartige Krystalle ausscheiden. Es hat einen scharf salzigen Geschmack und ist leicht in Wasser löslich, 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 127,8 Thle. und bei 118,4°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 222,6 Thle. des Salzes (Mulder). Bei der dazwischen liegenden Temperatur steigt die Löslichkeit proportional mit derselben. In Weingeist ist es wenig löslich und, wie es scheint, in dem Verhältnisse,

---

[1]) Ueber Doppelhalogenverbindungen des Kaliums (sowie Rubidiums und Caesiums) vergl. H. L. Wheeler, Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 428.

in dem es sich in dem im Weingeist enthaltenen Wasser für sich lösen würde. Es schmilzt bei 634° (Carnelley), verflüchtigt sich leicht beim stärkeren Erhitzen und giebt einen Dampf, welcher das specif. Gew. 5,85 hat. Das käufliche Kaliumjodid reagirt meistens alkalisch; um es vollkommen neutral zu erhalten, löst man dasselbe in möglichst wenig Wasser, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure, fällt das Kaliumsulfat durch Zusatz von reinem Weingeist und lässt das Filtrat krystallisiren (Groves).

Kaliumjodid wird in der Medicin häufig als äusserliches und innerliches Mittel benutzt, vorzüglich bei scrophulösen und syphilitischen Krankheiten.

Kaliumtrijodid, KJ_3. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Jod bis zur Sättigung in einer concentrirten Lösung von Kaliumjodid auflöst. Die braune, metallisch glänzende Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten über Schwefelsäure fast schwarze, lange Nadeln ab, welche metallglänzend und sehr zerfliesslich sind und bei ungefähr 45° schmelzen. Wenn man sie über 100° erhitzt, so zerfallen sie in Jod und Kaliumjodid; dieselbe Zersetzung wird durch Wasser bewirkt[1]).

Kaliumfluorid, KF, bildet sich, wenn man wässerige Flusssäure in einer Platinschale mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat neutralisirt und die Lösung eindampft. Es krystallisirt in Würfeln, ist sehr zerfliesslich und schmeckt scharf salzig. Löst man es in wässeriger Flusssäure auf, so entsteht das saure Fluorid, KF, HF, welches in quadratischen Tafeln krystallisirt, die beim Erhitzen schmelzen und bei dunkler Rothgluth in Kaliumfluorid und Fluorwasserstoff zerfallen.

H. Moissan[2]) stellte ein Kaliumdi- und Kaliumtrifluorhydrat (KF, 2HF u. KF, 3HF) dar. Letzteres erhielt derselbe durch Eintragen von getrocknetem, gepulvertem Fluorkalium-Fluorhydrat in wasserfreie Flusssäure; es erfolgt Lösung unter Wärmeentwickelung. Kühlt man die Lösung auf — 23° ab, so scheiden sich weisse Krystalle von obiger Zusammensetzung aus. Beim Erhitzen zerfällt die Verbindung in die ursprünglich angewandte KF, HF. Durch Abänderung der Mengenverhältnisse entsteht auf gleiche Weise das Kaliumdifluorhydrat.

(29) Kaliumhypochlorit, KOCl. Wenn man Chlor in eine verdünnte kalte Lösung von Aetzkali oder Kaliumcarbonat einleitet, so erhält man ein Gemisch von Kaliumchlorid und Kaliumhypochlorit, welches von Berthollet zuerst dargestellt und unter dem Namen *eau de Javelle* in die Bleicherei eingeführt wurde (Bd. I). Das reine Kaliumhypochlorit ist noch nicht erhalten worden.

Kaliumchlorat, $KClO_3$. Dieses Salz scheint schon Glauber bekannt gewesen zu sein; denn in seiner Schrift „Teutschlands Wohl-

---

[1]) Johnson, Journ. Chem. Soc. 1877, 1, 249. — [2]) Compt. rend. 1888, S. 106.



farth" sagt er, es seien ihm die Mittel bekannt, Salzsäure in Salpetersäure zu verwandeln und in seiner *„continuatio miraculi"* spricht er von einem mittelst Kochsalz bereiteten Salpeter, welcher wohl chlorsaures Kali war, wie denn noch 1789 Winterl glaubte, Salzsäure in Salpetersäure umgewandelt zu haben, als er salzsauren Kalk (Calciumchlorid) in einer Retorte mit Braunstein stark erhitzte und das Product in eine etwas Kali enthaltende Vorlage leitete, während Higgins 1786 angiebt, dass bei Einwirkung der dephlogistisirten Salzsäure auf Alkali sich eine Art Salpeter bilde.

Um diese Zeit hatte Berthollet seine classischen Untersuchungen über die Einwirkung der oxydirten Salzsäure (Chlor) auf Alkalien angefangen und 1786 das chlorsaure Kalium entdeckt, welches er seinen theoretischen Ansichten zufolge überoxydirtes salzsaures Kali nannte. Er erhielt es durch Einwirkung von Chlor auf Kalilauge und beobachtete, dass sich dabei immer eine grosse Menge von salzsaurem Kalium (Kaliumchlorid) bildete:

$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Kaliumchlorat wurde früher im Grossen nach dieser Reaction dargestellt, indem man Chlor in eine heisse, concentrirte Lösung von Aetzkali oder Kaliumcarbonat leitete. Das Kaliumchlorat, welches in kaltem Wasser nur wenig löslich ist, scheidet sich krystallinisch ab, während das Kaliumchlorid in Lösung bleibt. Da aber bei dieser Reaction nur $^1/_5$ des Kalis als chlorsaures Salz erhalten wird, so sann man auf Verbesserungen. Graham schlug vor, Chlorgas bis zur Sättigung zu einem innigen Gemenge von gleichen Molecülen Kaliumcarbonat und trockenem Kalkhydrat zu leiten [1]), während Liebig vorzog, ein Gemisch von 1 Mol. Kaliumchlorid und 3 Mol. gebranntem Kalk mit Wasser zu einem dünnen Brei anzurühren und mit Chlor zu sättigen [2]), oder 10 Thle. Chlorkalk mit Wasser zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in Wasser zu lösen und nach Zusatz von Kaliumchlorid die Lösung krystallisiren zu lassen [3]).

Man benutzt diese Methode jetzt zur Darstellung des Kaliumchlorates und leitet Chlor in Kalkmilch, welche 20 Proc. gelöschten Kalk enthält, und sich in gusseisernen Cylindern von etwa 1,5 m Höhe und 2,7 m Durchmesser befindet und durch ein Rührwerk beständig in Bewegung erhalten wird. Nach etwa 36 Stunden ist die Flüssigkeit gesättigt, was man daran erkennt, dass sie sich rosenroth färbt, welches durch den Mangangehalt des Kalkes bedingt ist. Die Lösung, welche das specif. Gew. 1,15 hat, lässt man durch Absetzen klären und setzt zu der aus zwei Cylindern gewonnenen klaren Flüssigkeit, deren Menge etwa 14000 Liter beträgt, 10 Ctr. Kaliumchlorid von 90 Proc., dampft bis zum specif. Gew. 1,3 ein und lässt acht Tage

1) Ann. Chem. Pharm. 41, 306. — 2) Ibid. 41, 307. — 3) Mag. Pharm. 35, 252.

lang stehen, wobei ein grosser Theil des Kaliumchlorates auskrystallisirt. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird noch eine zweite Krystallisation erhalten; das noch in den letzten Mutterlaugen enthaltene Salz geht als solches verloren; man gewinnt aber das Chlor daraus durch Zersetzen mit Salzsäure.

Um das Kaliumchlorat frei von Eisen und Kalk zu erhalten, löst man es in heissem Wasser, setzt etwas krystallisirte Soda hinzu und verdampft die durch Stehen geklärte Lösung zur Krystallisation.

Zur Darstellung einer Tonne (1000 kg) Kaliumchlorat verbraucht man ungefähr 37 bis 40 Tonnen Salzsäure vom specif. Gew. 1,15, 16 bis 20 Tonnen Kaliumchlorid, 3 Tonnen Kalk, $5^1/_2$ Tonnen 70 procentigen Braunstein und 10 bis 12 Tonnen Steinkohle.

(30) Alle obigen Reactionen laufen darauf hinaus, dass beim Eindampfen oder Kochen einer Chlorkalklösung das darin enthaltene Calciumhypochlorid zersetzt wird und Calciumchlorid und Chlorat entstehen:

$$3\,Ca(OCl)_2 = Ca(O_3Cl)_2 + 2\,CaCl_2.$$

Wenn dabei Kaliumchlorid zugegen ist, so tritt Wechselzersetzung ein unter Bildung des leicht löslichen Calciumchlorides und des schwer löslichen Kaliumchlorates:

$$Ca(O_3Cl)_2 + 2\,KCl = CaCl_2 + 2\,KO_3Cl.$$

Diese Reaction wird nicht etwa dadurch verursacht, dass das Kalium zur Chlorsäure eine stärkere Verwandtschaft hat als zum Chlor, sondern beruht darauf, dass Kaliumchlorat schwerer löslich ist, als die anderen dabei in Betracht kommenden Salze.

Berthollet hat schon in seinem „Versuch einer chemischen Statik“ die Ansicht ausgesprochen, dass beim Mischen der Lösungen zweier Salze, welche verschiedene Basen und Säuren enthalten, eine Doppelzersetzung stattfindet in der Art, dass die Lösung nun vier Salze enthält, und spätere Beobachtungen haben dieses für viele Fälle bestätigt. In einigen ist dieses leicht nachzuweisen, mischt man die Lösung von Kupfervitriol (Cuprisulfat) mit Kochsalzlösung, so erhält man eine grünliche Flüssigkeit, da sich grünes Cuprichlorid bildet und die Lösung nun die vier Salze Cuprisulfat, Cuprichlorid, Natriumsulfat und Natriumchlorid enthält.

Wenn nun in einem solchen Falle eines der neu gebildeten Salze schwerer löslich ist als die ursprünglichen, so scheidet es sich bei genügender Concentration der Lösung theilweise aus, und ist es in Wasser unlöslich, so tritt eine vollständige Wechselzersetzung ein, wie beim Mischen der Lösung eines Sulfates mit der eines Baryumsalzes.

Kaliumchlorat wird auch im Grossen gewonnen, indem man ein Gemisch von Kaliumchloridlösung und Magnesia mit Chlor sättigt und durch Eindampfen der Lösung das Chlorat vom leicht löslichen



Magnesiumchlorid trennt. Nach einem anderen Verfahren leitet man Chlor in Magnesiamilch, concentrirt die Lösung, welche Magnesiumchlorat und Chlorid enthält, um einen Theil des letzteren auskrystallisiren zu lassen, worauf man die Mutterlauge mit Kaliumchlorid zersetzt und dabei ähnlich wie bei Anwendung von Kalk verfährt.

Das chlorsaure Kalium wird jetzt auch elektrolytisch dargestellt. H. Gall und de Montlaur (Engl. Patent) elektrolysiren die Lösung von Chlorkalium in einer Zelle, welche durch eine poröse Scheidewand in zwei Abtheilungen getrennt, und welche mit einer Vorrichtung versehen ist, dass die in der negativen Zelle frei werdende Base in die positive Abtheilung geführt werden kann. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:

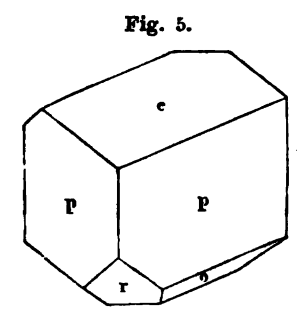
$$6\,KOH + 3\,Cl_2 = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

C. B. Lutten (Amer. Patent) zersetzt Magnesiumchlorid bei Gegenwart von Kaliumchlorid und gelöschtem Kalk.

Ueber die Herstellung von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege, sowie Studien über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen verweise ich auf die Arbeiten von C. Haeussermann[1]) und Felix Oettel[2]).

(31) Kaliumchlorat bildet wasserhelle, glasglänzende Krystalle des monoklinen Systems, Fig. 5, welche, wenn sie nicht zu klein sind, prachtvoll irisiren und, im Dunkeln zerrieben, Funken geben. Es schmeckt schwach salzig und kühlend, ähnlich wie Salpeter, hat das specif. Gew. 2,3, schmilzt ohne Zersetzung bei 359° und fängt einige Grade darüber an, sich unter Entwickelung von Sauerstoff zu zersetzen[3]). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,3 Thle., bei 15° 6 Thle. und bei 104,8°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 60,2 Thle. des Salzes (Gay-Lussac). In absolutem Alkohol ist es unlöslich; wasserhaltiger Alkohol löst es proportional seinem Wassergehalt.

Fig. 5.



Das chlorsaure Kalium dient zur Darstellung des Sauerstoffes, und wird als kräftiges Oxydationsmittel in der Fabrikation von Zündwaaren, in der Feuerwerkerei, der Kattundruckerei und im Laboratorium viel benutzt. Auch in der Medicin findet es Anwendung; in grossen Dosen wirkt es, wie Salpeter und andere Kaliumsalze, als irritirendes Gift; in kleinen Dosen gab man es früher bei Scharlachfieber, Scorbut und adynamischen

[1]) Chemiker-Zeitung 1894, S. 46, 857. — [2]) Zeitschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie 1894, Heft 11 und 1895, Heft 15. — [3]) Pohl, Ber. Wien. Akad. 6, 587; Carnelley, Journ. chem. Soc. 33, 277.

Fiebern, da man glaubte, es wirke oxydirend auf das Blut, welche Annahme keine Begründung hat, da es mit dem Urin wieder vollständig unverändert ausgeschieden wird. Dagegen findet es häufig Anwendung in der Form von Gurgelwasser oder Pastillen bei Entzündungen der Mund- und Rachenhöhle.

Die kräftig oxydirenden Eigenschaften des Kaliumchlorates lassen sich leicht zeigen. Streut man das gepulverte Salz auf glühende Kohlen, so findet eine äusserst lebhafte Verbrennung statt; ein Gemisch des Salzes mit Schwefelblumen detonirt durch Schlag sehr heftig; nimmt man Phosphor statt des Schwefels, so findet eine furchtbar heftige Explosion statt. Reibt man eine kleine Menge mit Schwefel in einem Mörser zusammen, so entstehen Detonationen wie Pistolenschüsse.

Ueber die Einwirkung von Jod auf Kaliumchlorat haben Thorpe und Parry neuerdings Versuche angestellt, welche ergaben, dass die Reaction vorzugsweise im Sinne der Gleichung:

$$2\,KClO_3 + J_2 = 2\,KJO_3 + Cl_2$$

verläuft und die Annahme, dass neben Jodat auch Perchlorat entsteht:

$$3\,KClO_3 + J_2 = KClO_4 + KJO_3 + KCl + JCl + O_2,$$

nicht zutreffend ist. Es lässt sich thatsächlich bei vorsichtigem Hinzufügen von Jod zum Kaliumchlorat alles Jod in Kaliumjodat umwandeln.

Kaliumperchlorat, $KClO_4$. Dieses Salz, welches unter dem Namen überchlorsaures Kali bekannt ist, erhält man am besten durch Erhitzen von Kaliumchlorat in einer Porcellanschale, bis die flüssige Masse anfängt, fest zu werden, und eine Probe, mit starker Salzsäure versetzt, dieselbe nur noch schwach gelb färbt. Kaliumperchlorat bildet sich nach der Gleichung:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Das Product wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen, um das Kaliumchlorid zu entfernen, und mit Salzsäure erwärmt, welche das noch vorhandene Chlorat zerstört. Man lässt dann erkalten, wäscht wieder mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um.

Es bildet kleine, rhombische Krystalle, welche bei 610° schmelzen[1]), schwach salzig schmecken und sich bei 0° in 142,9 Thln., bei 50° in 15,5 Thln. und bei 100° in 5,04 Thln. Wasser lösen (Muir). In starkem Weingeist ist es so gut wie unlöslich.

(32) Kaliumbromat, $KBrO_3$, erhält man nach Stas, indem man Chlor in eine warme Lösung von Kaliumbromid und Aetzkali leitet:

$$KBr + 6\,KOH + 3\,Cl_2 = KBrO_3 + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

[1]) Carnelley und Williams, Journ. chem. Soc. 37, 125.



Beim Erkalten krystallisirt ein Theil aus; zur Lösung setzt man dann Weingeist, der das übrige Salz zusammen mit etwas Kaliumchlorid fällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist es leicht rein zu erhalten, da es in kaltem Wasser schwer löslich ist. Es bildet hexagonale Krystalle (Marignac) und scheidet sich in sechsseitigen Tafeln oder in Rhomboëdern aus, die wie Würfel aussehen.

Kaliumjodat, KJO_3. Dieses Salz, das auf verschiedene Weise dargestellt werden kann, erhält man leicht rein, wenn man Jod in Wasser suspendirt und so lange Chlor leitet, bis alles gelöst ist, dann eine berechnete Menge von Kaliumchlorat zusetzt und erwärmt; es findet bald heftige Chlorentwickelung statt und beim Erkalten krystallisirt reines Kaliumjodat aus (Henry):

$$JCl + KClO_3 = Cl_2 + KJO_3.$$

Es bildet milchweisse Würfel, schmilzt bei 560° (Carnelley und Williams) und zersetzt sich erst in höherer Temperatur als Kaliumchlorat. Mit Jodsäure verbindet es sich zu den krystallisirten Verbindungen $KJO_3 + HJO_3$ und $KJO_3 + 2HJO_3$.

Kaliummetaperjodat, KJO_4, entsteht, wenn man Chlor in ein Gemisch von Kalilauge und Kaliumjodat einleitet: es bildet kleine, glänzende Krystalle, welche bei 582° schmelzen und mit Kaliumperchlorat isomorph sind. Vermischt man seine concentrirte, warme Lösung mit concentrirtem, alkoholischem Kali, so scheiden sich nach einiger Zeit Rhomboëder von Kaliummesoperjodat, $K_3JO_5 + 4H_2O$, aus, welche alkalisch reagiren und an der Luft Kohlendioxyd absorbiren. Verdampft man das normale Salz auf Zusatz von Kalilauge, so krystallisiren trikline Prismen von Kaliumdiperjodat, $K_4J_2O_9 + 9H_2O$, welche schwach alkalisch reagiren (s. § 14).

Normales Kaliumsulfit, $K_2SO_3 + 2H_2O$, erhält man in grossen, monoklinen Pyramiden, wenn man Schwefeldioxyd in eine Lösung von Kaliumcarbonat leitet, bis alles Kohlendioxyd ausgetrieben ist, und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet; es ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem (Rammelsberg) und hat einen bitteren, alkalischen Geschmack.

Saures Kaliumsulfit, $KHSO_3$, bildet sich, wenn man die Lösung des vorigen Salzes mit Schwefeldioxyd sättigt; auf Zusatz von Alkohol scheidet es sich in Nadeln ab, die nach schwefliger Säure schmecken und sauer reagiren [1]).

Kaliumdisulfit (Kaliumpyrosulfit), $K_2S_2O_5$, entsteht, wenn man Schwefeldioxyd in eine heisse, gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat leitet (Muspratt). Es bildet monokline Krystalle, ist schwer in Wasser löslich, schmeckt nicht unangenehm salzig und reagirt ebenfalls sauer (Geuther).

[1]) Geuther, Ann. Chem. Pharm. 224, 218.



Nach **Berthelot**[1]) existiren zwei Modificationen dieses Salzes, das gewöhnliche Disulfit und ein Kaliummetasulfit, welches vielleicht als ein Polymeres des ersteren anzusehen ist.

(33) **Normales Kaliumsulfat**, K_2SO_4. Die Darstellung dieses Salzes war schon im 14. Jahrhundert bekannt; man erhielt es aus dem Rückstande der Scheidewasserbereitung, und später stellte man es durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Weinsteinsalz (Kaliumcarbonat) dar. Das Kaliumsulfat ist wohl das erste Salz, dessen nähere Bestandtheile ermittelt wurden: **Glauber**, **Boyle** und **Tachenius** kannten seine Zusammensetzung, und im 17. Jahrhundert nannte man es *sal duplicatum*, da es der damaligen Ansicht gemäss als eine Verbindung eines sauren und eines alkalischen Salzes angesehen wurde. Die Zerlegung desselben in seine Bestandtheile galt als äusserst schwierig; **Stahl** stellte 1720 der Pariser Akademie die Aufgabe, es in einem Augenblick in der hohlen Hand zu zerlegen; aber keiner konnte sie lösen; **Stahl** that dieses mit salpetersaurem Silber, wodurch die Vitriolsäure (Schwefelsäure) augenblicklich vom Alkali getrennt wird. Das waren zu der Zeit grosse Aufgaben für die Chemiker.

Fig. 6.

Das Kaliumsulfat findet sich in der Lava des Vesuvs und als **Kainit**, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2 + 6H_2O$, in Stassfurt und in Kalusz. Es wird auch als Nebenproduct in der Verarbeitung der Kalilauge und der Reinigung der rohen Potasche gewonnen. Wenn man Kainit an feuchter Luft liegen lässt, so läuft das zerfliessliche Magnesiumchlorid als Lauge ab, und das zurückbleibende Salz wird durch kochendes Wasser theilweise zersetzt, so dass beim Erkalten etwa die Hälfte des schwer löslichen Kaliumsulfates sich abscheidet. Man kann das Magnesiumkaliumsulfat auch durch Kaliumchlorid zersetzen, von dem man so viel anwenden muss, dass sich Carnallit bildet, der beim Erkalten in Lösung bleibt.

Kaliumsulfat krystallisirt rhombisch; die Combination der Pyramide P mit dem Brachydoma, $2\breve{P}\infty$, auch mit ∞P und $\infty\breve{P}\infty$, ähnelt sehr der hexagonalen Pyramide P resp. ∞P (vergl. auch Bd. I, S. 924) in kleinen, harten, rhombischen Pyramiden mit hexagonalem oder prismatischem Habitus, Fig. 6, und hat das specif. Gew. 2,648; 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 10 Thle. und beim Siedepunkt der Lösung (102°) 26,7 Thle. In Kalilauge vom specif. Gew. 1,35 ist es unlöslich (**Liebig**), wie auch in absolutem Alkohol; wasser-

[1]) Compt. rend. **96**, 208.

haltiger Alkohol löst es proportional seinem Wassergehalt. Es schmeckt schwach salzig-bitter, schmilzt bei 861° (Carnelley) und verflüchtigt sich erst bei einer sehr hohen Temperatur. Die Flüchtigkeit dieses sowie anderer Salze ist von Bunsen auf die Art bestimmt worden, dass er 1 cg eines jeden als Perle an einem haarfeinen Platindraht in den Schmelzraum seiner Lampe brachte, wo die Temperatur gegen 2300° beträgt, und beobachtete, wie lange ein jedes zum vollständigen Verdampfen gebrauchte, wobei er folgende Resultate erhielt [1]):

	NaCl	KCl	KBr	KJ	K_2SO_4	K_2CO_3
Secunden .	84,2	65,4	41	29,8	665,2	272
Flüchtigkeit	1,000	1,288	2,055	2,828	0,127	0,310

Das Kaliumsulfat wird als Abführmittel benutzt und in grösseren Mengen zur Darstellung von Kalialaun und von Kaliumcarbonat.

Saures Kaliumsulfat, $KHSO_4$. Rouelle zeigte 1754, dass es, ausser den Mittelsalzen, Salze giebt, welche einen Ueberschuss an Säure enthalten, der chemisch gebunden ist, und unter diesen erwähnt er das saure Kaliumsulfat, welches er in Krystallen erhielt. Dieses Salz findet sich in den seidenartigen Fasern in der Grotte del Solfo bei Neapel. Im Laboratorium erhält man dieses Salz als Nebenproduct bei der Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter. Es krystallisirt in rhombischen Pyramiden, ist leicht in Wasser löslich, schmeckt sauer und salzig und wird durch Weingeist in das darin unlösliche normale Salz und in Schwefelsäure zerlegt. Krystallisirt man es aus Wasser um, so scheidet sich erst normales Salz aus; dann bilden sich monokline Krystalle von der Zusammensetzung $K_2SO_4 + KHSO_4$ und zuletzt krystallisirt das saure Salz. Erhitzt man das normale Salz mit weniger als 5 Thln. Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten grosse Krystalle von der Zusammensetzung $KHSO_4 + H_2SO_4$ aus (C. Schultz).

Kaliumdisulfat, $K_2S_2O_7$. Man erhält dieses Salz beim Erhitzen des normalen Salzes mit Schwefelsäure, bis die Masse bei schwacher Glühhitze ruhig fliesst, oder wenn man das saure Salz mit Kaliumchlorsulfonat, das durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Kaliumchlorid entsteht, zusammenschmilzt:

$$SO_2\begin{cases}Cl\\OK\end{cases} + SO_2\begin{cases}OK\\OH\end{cases} = \begin{matrix}SO_2\begin{cases}OK\\ \end{cases}\\ \quad\; >O\\ SO_2\begin{cases}\\OK\end{cases}\end{matrix} + HCl.$$

Es bildet eine aus Nadeln bestehende Masse, welche sich in Wasser unter Wärmeentwickelung und Bildung des sauren Sulfates löst. Löst

[1]) Ann. Chem. Pharm. 138, 263.



man es in stark rauchender Schwefelsäure, so erhält man durchsichtige Prismen von saurem Kaliumdisulfat, HKS_2O_7 [1]).

Kaliumpersulfat (überschwefelsaures Kalium, $K_2S_2O_8$ [2]). H. Marshall erhielt diese Verbindung durch Elektrolyse von Kaliumhydrosulfat, unter Anwendung eines Stromes von 3 bis 3,5 Ampère. Die Elektrolyse geschah in einem besonders construirten Apparate, dessen innere Zelle mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt wurde. Nach zwei Tagen schied sich das Natriumpersulfat als weisser krystallinischer Niederschlag ab.

Die chemische Fabrik von E. Schering in Berlin liess sich (1895) zur Darstellung dieser Verbindung ein Verfahren patentiren, darin bestehend, dass man Ammoniumsulfat bei Gegenwart von Kaliumsulfat elektrolysirt, in der Art, dass das letztere nach und nach hinzugefügt wird. Das Ammoniumsulfat wird hierbei in Persulfat übergeführt (vergl. Elbs, Anmerk. 2), welches *in statu nascendi* auf das Kaliumsulfat (welches auch durch Kaliumhydrosulfat, Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat ersetzt werden kann) unter Bildung von Kaliumpersulfat einwirkt.

Kaliumtetrasulfat, $K_2S_4O_{13} + 6\,H_2O$, entsteht beim Auflösen des normalen Salzes in heisser Schwefelsäure und krystallisirt beim Erkalten in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, welche bei 61° schmelzen und erst bei 235° Wasser abgeben [3]); dieses Salz entspricht der Tetraschwefelsäure (Bd. I, § 217).

Kaliumoctosulfat, $K_2S_8O_{25}$ (K_2O, $8\,SO_3$), entsteht, wenn man gepulvertes Kaliumsulfat mit überschüssigem Schwefeltrioxyd erwärmt; beim langsamen Erkalten scheidet es sich in schönen Prismen aus, welche beim Erhitzen in das Disulfat und Schwefeltrioxyd zerfallen [4]).

Kaliumdithionat, $K_2S_2O_6$, entsteht neben Kaliumsulfat durch Digeriren einer concentrirten Lösung von $KHSO_3$ mit Bleisuperoxyd. Dasselbe kann auch durch Umsetzung von Baryumdithionat mit Kaliumcarbonat erhalten werden. Das Salz krystallisirt in hexagonalen, farblosen Prismen.

Kaliumtrithionat, $K_2S_3O_6$, erhält man durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Kaliumthiosulfat oder in eine solche von Kaliummonosulfid. Die Constitution dieses Salzes wird nach Debus [5]) durch die Formel ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} K\text{——}SO_2\text{—}O \\ \;| \qquad\qquad\;\; | \\ KO\text{—}SO_2\text{—}S \end{array}$$

[1]) Schultz-Sellack. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 110. — [2]) Ueber Bildung von Ueberschwefelsäure auf elektrolytischem Wege, vergleiche die Abhandlungen von K. Elbs und Schönherr in der Zeitschr. f. Elektrochemie 1895, S. 417, 468; 1895/96, Heft 12. — [3]) Lescoeur, Compt. rend. 78, 1044. — [4]) Weber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2497; s. auch Schulze, ibid. 2705. — [5]) Chem. News 57, 88.

Kaliumtetrathionat, $K_2S_4O_6$, entsteht glatt durch Hinzufügen einer Lösung von Jod in Jodkalium zu einer solchen von Kaliumthiosulfat, bis die Jodfarbe auftritt. Das in Wasser schwer lösliche Salz scheidet sich leicht aus und kann durch Auswaschen mit Alkohol von anhaftendem Jodkalium gereinigt werden. Nach Debus (loc. cit.) ist dessen Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} KS-SO_2-O \\ \qquad\qquad\quad | \\ KO-SO_2-S \end{array}$$

Kaliumpentathionat, $K_2S_5O_6$, bildet sich durch Neutralisiren der sogenannten Wackenroder'schen Lösung (welche durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff auf einander in wässeriger Lösung entsteht und neben Tetrathionsäure, Pentathionsäure enthält) mit Kaliumhydroxyd. Das Salz scheidet sich bald mit einer Molekel Wasser, bald mit zwei Molekeln und auch wasserfrei aus[1]). Nach Debus ist die Constitution des Salzes:

$$\begin{array}{l} KS_2-SO_2-O \\ \qquad\qquad\quad | \\ KO-SO_2-S \end{array}$$

Aus der neutralen Wackenroder'schen Lösung konnte Debus auch ein Salz der Hexathionsäure, $K_2S_6O_6$, ausscheiden.

(34) Kaliumnitrat, KNO_3. Dieses wichtige Salz wird zuerst von Geber als *sal petrae* erwähnt; woher dieser Ausdruck stammt, ist unbekannt. Bei den späteren Alchemisten findet er sich unter dem Namen *sal nitri* zur Unterscheidung von *nitrum*, womit die Alten das natürlich vorkommende Natriumcarbonat bezeichneten, welches manchmal mit dem Salpeter verwechselt wurde. Als zwischen dem Orient und Europa mehr Verbindung eintrat und das mineralische Alkali direct unter dem Namen Natron eingeführt wurde, nannte man den Salpeter einfach *nitrum*.

Der Salpeter kommt in vielen warmen Ländern, wie in Spanien, Ungarn, Aegypten, Persien und namentlich aber in Bengalen im Boden vor und wittert nach der Regenzeit mit anderen Nitraten gemischt aus. Seine Bildung beruht darauf, dass stickstoffhaltige, organische Körper, wenn sie beim Verwesen mit einem Alkali und Luft zusammenkommen, zu Salpetersäure oxydirt werden; der gewöhnliche oder Kalisalpeter bildet sich daher in Böden, welche aus Trümmern von Feldspath und ähnlichen Mineralien bestehen, während der sogenannte Mauersalpeter, der an den Mauern von Viehställen und Abtritten auswittert, aus Calciumnitrat besteht.

Salpeter findet sich auch in manchen Pflanzen, was K. Lemery schon 1717 erwähnte; namentlich reich sind verschiedene Arten von

[1]) Curtius u. Henkel, Journ. f. prakt. Chem. 145, 137.



Amaranthus, wie *A. atropurpureus*, dessen Trockensubstanz 22,7 Proc. enthält (Boutin).

In Ostindien benutzt man zur Gewinnung des Rohsalpeters die Erde in der Nähe der Wohnungen, welche den Harn der Bewohner und des Viehes, aber sonst keine andere organische Substanz aufgenommen hat[1]). Es giebt dort eine eigene Kaste, welche sich mit dem Sammeln und Reinigen des Salpeters beschäftigt; der Sorawallah (*Sora*, Salpeter) geht in den Dörfern herum und untersucht die Abzugsrinnen der Lehmmauern, welche die Wohnungen und Viehställe umgeben. Wenn er einen dünnen krystallinischen Ueberzug an den Rändern der Rinnen entdeckt, so nimmt er die obere Schicht weg und bringt sie nach Hause, wo er sie in einem irdenen Gefässe entweder mit Wasser oder mit verdünnter Salpeterlösung, welche er durch Auslaugen solcher Erde erhalten hat, auszieht, und wenn die Lösung genügend concentrirt ist, sie in unglasirten, flachen Schalen verdampfen lässt. Die Mutterlauge der Salpeterkrystalle liefert bei weiterer Concentration 1 bis 9 Proc. Kochsalz. Von Woche zu Woche, Jahr aus, Jahr ein, holt er sich seine Salpetererde von derselben Stelle, wie es seine Vorfahren thaten; denn die Bildung von Salpeter geht stetig voran, so lange das Dorf bewohnt ist, und selbst wenn dasselbe verlassen, bilden sich noch ziemliche Mengen; doch verringert sich die Ausbeute dann allmälig. Je nach der Localität und der Jahreszeit findet die Salpeterbildung mehr oder weniger rasch statt; gewöhnlich wird alle sieben bis zehn Tage neue Erde gesammelt, manchmal muss aber auch längere Zeit gewartet werden. Der indische Rohsalpeter wird zum Theil im Lande selbst als Kühlmittel benutzt, der grössere Theil aber nach Europa ausgeführt, wohin ihn zuerst die Italiener brachten.

(35) Nach der Einführung des Schiesspulvers stieg der Bedarf an Salpeter, und man fing an, ihn künstlich darzustellen. Das Salpetersieden wird zuerst von Agricola in seinem bekannten Werke „*de re metallica*" ausführlich beschrieben; er sagt, der Salpeter werde aus einer trockenen und etwas fettigen Erde, die man mit Asche und gebranntem Kalk mischte, bereitet, welche dann mit Wasser ausgelaugt und die Lösung abgedampft wurde. Dieses Verfahren wird noch benutzt, und während der Continentalsperre wurde diese Salpeterfabrikation in Frankreich sehr lebhaft betrieben.

In den Salpeterplantagen mischt man thierische Abfälle mit Mergel, Bauschutt, Holzasche und anderen kalihaltigen Stoffen und formt aus dem Gemenge Mauern oder Haufen, welche man mit Mistjauche oder Urin anfeuchtet. Nach zwei bis drei Jahren wird die äussere Schicht abgekratzt und mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge, die ausser Kaliumnitrat auch die Nitrate des Calciums und Magnesiums

---

[1]) Palmer, Journ. Chem. Soc. [2] 6, 318.



und deren Chloride enthält, wird mit Holzaschenlauge oder Kaliumcarbonat versetzt und eingedampft, bis das meiste Kaliumchlorid ausgeschieden ist, von dem man abgiesst und die Lösung krystallisiren lässt. In ähnlicher Weise reinigt man den indischen Rohsalpeter. Die so erhaltenen Krystalle sind noch nicht rein; man löst sie deshalb in kochendem Wasser auf und rührt die Lösung beim Erkalten um, wodurch die Bildung grosser Krystalle, welche immer Mutterlauge einschliessen, verhindert wird und das Salz sich als krystallinisches Pulver, welches Salpetermehl genannt wird, ausscheidet.

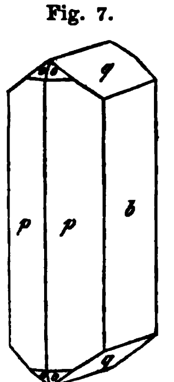
Seitdem in Stassfurt Kaliumchlorid in so grossen Massen gewonnen wird, hat man angefangen, es zur Salpeterfabrikation zu verwenden. Man löst gleiche Molecüle dieses Salzes und Chilisalpeters in kochendem Wasser auf und dampft die Lösung zum specif. Gew. 1,5 ein. Das ausfallende Kochsalz wird entfernt und die klare Flüssigkeit während des Erkaltens umgerührt, um Salpetermehl zu erhalten.

Der zur Bereitung von Schiesspulver verwandte Salpeter muss möglichst rein und frei von Chloriden sein, was man dadurch erreicht, dass man das Salpetermehl mit einer Lösung von reinem Salpeter deckt, d. h. damit auswäscht.

Im Handel kommt der Salpeter, ausser als Mehl, in kleinen, wohlausgebildeten Krystallen vor, welche sehr rein sind und durch Umkrystallisiren des Salpetermehles erhalten werden, während die grossen, oft hohlen Krystalle, in welcher Form das Salz gewöhnlich verkauft wird, Kaliumchlorid und andere Verunreinigungen enthalten.

(36) Der Salpeter ist dimorph; gewöhnlich tritt er in rhombischen Prismen auf, Fig. 7, welche manchmal fast regelmässige, sechsseitige Säulen und Pyramiden bilden. Wenn man einige Tropfen Salpeterlösung langsam verdunsten lässt, so bilden sich häufig Rhomboëder, welche isormorph mit Natriumnitrat sind. Dieselbe Form entsteht auch, wenn man einen rhombischen Krystall bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt, wobei er sich in ein Haufwerk von Rhomboëdern verwandelt[1]). Der Salpeter hat das specif. Gew. 2,1, schmilzt bei 339° (Person, Carnelley) und schmeckt scharf und bitterlich kühlend. In Wasser löst er sich unter Abkühlung auf, was der spanische Arzt Blasius Villafranca, der in Rom lebte, zuerst bekannt machte in seiner Schrift: „*Methodus refrigerandi ex vocato sale-nitro vinum aquamque ac potus quod vis aliud genus*, 1550.“ Von da an wurde der Salpeter als Kühlmittel viel benutzt. Nach Rüdorff[2]) geben 16 Thle. Salpeter in 100 Thln. Wassers von 13,2°

Fig. 7.



[1]) Frankenheim, Pogg. Ann. 92, 354. — [2]) Pogg. Ann. 136, 276.

gelöst, eine Temperaturerniedrigung auf + 3°. 100 Thle. Wasser lösen bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°
13,3	21,1	31,2	44,5	64	86

60°	70°	80°	90°	100°
111	139	172	206	247

und bei 114°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 327,4 Thle. Salpeter (Mulder). In gewöhnlichem Alkohol ist er wenig löslich und in absolutem Alkohol unlöslich.

Der Salpeter wird benutzt im Laboratorium, in der Medicin, beim Einsalzen des Fleisches, dessen rothe Farbe er erhält, und in der Feuerwerkerei; seine Hauptanwendung findet er in der Schiesspulverfabrikation. Wann und wo das Pulver erfunden wurde, ist nicht bekannt; gewöhnlich nimmt man an, dass diese Erfindung von den Chinesen gemacht, und den Europäern durch die Araber zugekommen sei. In einem in lateinischer Sprache existirenden Buche eines Marcus Graecus, das mit grosser Unsicherheit in das 9. Jahrhundert gesetzt wird, kommt der Salpeter unter dem Namen *sal petrosum* als Bestandtheil von Schiesspulver und des griechischen Feuers vor, für welches es verschiedene Vorschriften giebt. Dasselbe war ein Gemisch von Schwefel, Salpeter und Pech, zu dem noch andere brennbare Körper, wie Kohlenpulver, Gummi, Harze etc. zugesetzt wurden, und mit welchem man, nachdem es geschmolzen war, Werg tränkte. Keiner der arabischen Alchemisten scheint die Eigenschaft des Salpeters, mit brennbaren Körpern zu verpuffen, gekannt zu haben, und erst Roger Bacon erwähnt ausdrücklich: *Salis natura est (sal nitrum) quod si immediate ignitos carbones tangat, statim accensum cum impeto evolat.*

Wenn man ein Gemisch von 20 Thln. Salpeter und 3 Thln. Holzkohle in einen rothglühenden Tiegel wirft, so tritt eine ausserordentlich heftige Verbrennung ein:

$$4\,KNO_3 + 5\,C = 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2.$$

Ein inniges Gemisch von 15 Thln. Salpeter und 5 Thln. Schwefel verbrennt ebenfalls sehr lebhaft:

$$2\,KNO_3 + 2\,S = K_2SO_4 + SO_2 + N_2.$$

Das sogenannte Knallpulver, welches Glauber zuerst beschrieb, ist ein Gemisch von 3 Thln. Salpeter, 2 Thln. trockenen Kaliumcarbonates und 1 Thl. Schwefel. Erhitzt man es in einem eisernen Schälchen, so schmilzt es erst und explodirt dann mit sehr heftigem Knall. Der Vorgang ist hierbei, dass der Schwefel mit dem Kaliumcarbonat Kaliumsulfid bildet, das bei höherer Temperatur von dem Salpeter plötzlich unter Stickstoffentwickelung oxydirt wird.

Das Schmelzpulver, welches gewöhnlich mit Baumé's Namen bezeichnet wird, da er es zuerst allgemeiner bekannt machte, wurde

ebenfalls schon von Glauber beschrieben. Dasselbe entsteht aus einem Gemisch von 3 Thln. Salpeter, 1 Thl. Schwefel und 1 Thl. feinen Sägespänen und entwickelt beim Verbrennen eine solche Hitze, dass kleine Metallstücke, wie Kupfer- oder Silbermünzen, darin schmelzen. Glauber sagt von ihm: „So können alle flüssige (schmelzbare) *Mineralien* und Metallen *in momento* auf einem Tische, in einer Hand oder in einer Nussschalen nicht allein geschmolzen, sondern auch *cupelliret* werden."

(37) Schiesspulver. Kaiser Leo der Philosoph schreibt in seiner Tactica etwa 900 n. Chr. vor, aus einem erzbekleideten Rohr (σίφων) Feuer unter Donner und Rauch auf den Feind zu entsenden. Solche Rohre, welche einen Feuerstrom ausspruhen, scheinen damals längst bekannt zu sein und gaben Anlass zum nächsten Fortschritt, indem man den Satz des Rohres durchbohrte und einen Zündfaden durchführte. Wenn dasselbe unbefestigt angezündet wurde, bewegte es sich rückwärts als roher Raketenschwärmer. Für dieses *Ignis volans* giebt nun Marcus Graecus die Vorschrift: 1 Pfd. Schwefel, 2 Pfd. Weidenkohle und 6 Pfd. Salpeter im Marmormörser durch einander gerieben, an „*in tunica de papyro volanti vel tonitrum facienti ponatur.*" Dieses Pulvergemisch kannten auch Albertus Magnus und Roger Bacon, letzterer beschreibt auch die Anfertigung von Platzpatronen mit einer Pergamenthülle, wie sie als Spielwerk an vielen Orten bekannt seien.

Als Schussmittel scheint das Pulver zuerst von den Chinesen benutzt worden zu sein; im Jahre 1259 wird ein Rohr *to-lo-tsi-ang*, „die Lanze des ungestümen Feuers", beschrieben, welches aus Bambus bestand und in welches eine Handvoll Körner (Schrot) gelegt wurde, die unter Knall 150 Schritt weit flogen. Auch die Araber kannten Schusswaffen im 13. Jahrhundert. Etwa um 1290 schrieb Nedin Eddin Hassan Alrammah ein Tractat vom Reiterkrieg und den Kriegsmaschinen, unter letzteren *Madfea* (*propulsorium*, *projectorium*, später Kanone), ein aus Holz gedrechselter, gleich langer und breiter Handmörser, mit Stiel versehen, welcher mit einem festgestampften Gemisch von 10 Drachmen Salpeter, 2 Drachmen Kohle und $1^1/_2$ Drachmen Schwefel gefüllt wurde. Darauf wurde eine Kugel oder Bolzen gelegt, und alsdann das Gemisch angezündet. Spätere Schriftsteller erwähnen ebenfalls *Madfea* und beschreiben Feuerlanzen, aus denen ein Pfeil abgeschossen wird. Im Jahre 1247 vertheidigen sich die Araber in Sevilla gegen die Spanier „mit Donnermaschinen, deren Projectile die Rüstungen von Mann und Ross durchschlagen".

In den Genter Annalen von 1313 ist angegeben, dass der Gebrauch von Büchsen in diesem Jahre von einem deutschen Mönch erfunden worden sei; aber ganz bestimmt wurden Geschütze zuerst in der „*Chronique de la ville de Metz*" für 1324 erwähnt, als sieben Rathsherren die Stadtmauern zum Zwecke der Aufstellung von Feldschlangen

(*serpentines et coleuvrines*) besichtigten. In einem Florenzer Document von 1326 werden metallene Kanonen und schmiedeeiserne Kugeln erwähnt, und von nun an hört man häufig von ihnen, wie bei der Schlacht von Crécy 1346, wo die Engländer drei leichte Geschütze im Feuer hatten.

Anfangs bestand das Schiesspulver aus einem grob gepulverten Gemisch von Salpeter, Schwefel und Kohle, bis man fand, dass die Wirkung bedeutend verstärkt wird, wenn man die Bestandtheile recht innig mischt und die Mischung körnt; das gekörnte Pulver wird zuerst im Feuerwerksbuch des Meisters Konrad von Schöngau 1429 unter dem Namen Knollenpulver erwähnt [1]).

Obgleich die Zusammensetzung verschiedener Pulverarten nicht genau dieselbe ist, so nähern sich doch alle dem Verhältniss von zwei Molecülen Salpeter auf 1 At. Schwefel und 3 At. Kohlenstoff; früher nahm man an, dass die Wirkung des Pulvers einfach darauf beruhe, dass sich bei seiner Verbrennung plötzlich Stickstoff und Kohlendioxyd zufolge nachstehender Gleichung entwickele:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2.$$

Hiernach sollte das wirksamste Pulver zusammengesetzt sein aus:

Salpeter	74,9
Kohle	13,3
Schwefel	11,8
	100,0

Dass die Verbrennung des Schiesspulvers jedoch nicht genau nach obiger Gleichung stattfinden kann, geht daraus hervor, dass die zu seiner Darstellung verwendete Kohle kein reiner Kohlenstoff ist, sondern man wendet dazu die Rothkohle an, welche noch ziemliche Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff enthält (Bd. I, § 486).

Gay-Lussac und Chevreul [2]) beobachteten schon, dass ausser Stickstoff und Kohlendioxyd sich auch Kohlenmonoxyd bildet, und der Rückstand bei der Verbrennung Kaliumcarbonat, Sulfat, Monosulfid und andere Schwefelverbindungen enthält.

Die ersten genauen Versuche über die Verbrennungsproducte des Schiesspulvers verdanken wir Bunsen und Schischkoff [3]). Sie fanden, dass die Gase, welche sich bei der Verbrennung entwickeln, neben Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, auch Wasserstoff und Schwefelwasserstoff enthalten, und der Rauch und Verbrennungsrückstand neben Kaliumsulfid auch Sulfat, Thiosulfat, Carbonat und andere Salze enthält. Bei ihren Versuchen feuerten sie das Pulver im luftleeren Raume ab, während beim Gebrauche des Pulvers in Schusswaffen sich die Gase unter bedeutendem Druck entwickeln; Karolyi in Oesterreich und Linck in Württemberg setzten daher diese Versuche fort und zeigten

[1]) Jähns, Major im grossen Generalstabe, Handbuch der Geschichte des Kriegswesens etc. — [2]) Dict. Scienc. Nat. 35, 58. — [3]) Pogg. Ann. 102, 53.



dass die Verbrennungsproducte, je nach dem Drucke, unter dem sie sich bilden, verschieden sind. Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse dieser Untersuchungen:

1. Zusammensetzung des Pulvers.

	Bunsen u. Schischkoff	Linck	Karolyi	
	Jagd-pulver	Militär-pulver	Musketen-pulver	Kanonen-pulver
Salpeter	78,99	74,66	77,15	73,78
Schwefel	9,84	12,49	8,63	12,80
Kohle: Kohlenstoff	7,69	12,31	11,78	10,88
Kohle: Wasserstoff	0,41	0,54 (Wasserstoff und Sauerstoff)	0,42	0,38
Kohle: Sauerstoff	3,07		1,79	1,82
Kohle: Asche	—	—	0,28	0,31
	100,00	100,00	100,05	99,97

2. Zusammensetzung der Pulvergase.

	Jagdpulver	Militärpulver	Musketenpulver	Kanonenpulver
Stickstoff	41,12	34,68	35,33	37,58
Kohlendioxyd	52,67	52,14	48,90	42,74
Kohlenoxyd	3,88	4,33	5,18	10,19
Wasserstoff	1,21	1,63	6,90	5,93
Schwefelwasserstoff	0,60	7,18	0,67	0,86
Sauerstoff	0,52	0,04	—	—
Sumpfgas	—	—	3,02	2,70
	100,00	100,00	100,00	100,00

3. Gewichtsprocente sämmtlicher Producte.

	Jagdpulver	Militärpulver	Musketenpulver	Kanonenpulver
Kaliumsulfat	42,27	29,01	36,17	36,95
Kaliumcarbonat	12,64	15,43	20,78	19,40
Kaliumthiosulfat	3,27	9,63	1,77	2,85
Kaliumsulfid	2,13	3,75	—	0,11
Kaliumthiocyanat	0,30	1,16	—	—
Kaliumnitrat	3,72	1,20	—	—
Kohle	0,73	1,84	2,60	2,57
Schwefel	0,14	0,31	1,16	4,69
Ammoniumsesquicarbonat	2,86	2,05	2,66	2,68
Stickstoff	9,98	9,55	10,06	9,77
Kohlendioxyd	20,12	22,47	21,79	17,39
Kohlenoxyd	0,94	1,18	1,47	2,64
Wasserstoff	0,02	0,03	0,14	0,11
Schwefelwasserstoff	0,18	2,38	0,23	0,27
Sauerstoff	0,14	0,01	—	—
Sumpfgas	—	—	0,49	0,40
Verlust	0,56	—	0,68	0,17
	100,00	100,00	100,00	100,00
Volum der Gase in Cubikcentimetern für 1 g Pulver	193,10	218,35	226,59	200,91

(38) Später haben Abel und Nobel eine sehr sorgfältige Untersuchung über die Verbrennungsproducte des Schiesspulvers angestellt[1]), welches sie unter ähnlichen Bedingungen entzündeten, wie es in Geschützen abgefeuert wird. Sie untersuchten fünf Pulversorten; vier davon waren englische Militärpulver, nämlich sogenanntes Pebblepulver (das sehr grobkörnige Kanonenpulver), gewöhnliches Kanonenpulver, grobes Musketenpulver und feines Büchsenpulver, und ausserdem ein spanisches, sphärisches Pulver. Die Zusammensetzung derselben giebt folgende Tabelle:

	Pebblepulver	Kanonenpulver	Musketenpulver	Büchsenpulver	Spanisches Pulver
Salpeter	74,67	74,95	75,04	73,55	75,30
Kaliumsulfat	0,09	0,15	0,14	0,36	0,27
Kaliumchlorid	—	—	—	2,57	0,02
Schwefel	10,07	10,27	9,93	10,02	12,42
Kohle	14,22	13,52	14,09	14,59	11,34
Kohlenstoff	12,12	10,86	10,67	11,36	8,65
Wasserstoff	0,42	0,42	0,52	0,49	0,38
Schwefel	1,45	1,99	2,66	2,57	1,68
Asche	0,23	0,25	0,24	0,17	0,63
Wasser	0,95	1,11	0,80	1,48	0,65
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei einem jeden Versuche wurden 100 bis 750 g Pulver abgefeuert. Der Apparat bestand aus einem Gefäss aus weichem Stahl, das sehr sorgfältig in Oel eingelassen und dessen Hauptöffnung mit einer genauen Schraube verschlossen war, durch welche zwei isolirte Platindrähte gingen, um das Pulver mit dem elektrischen Funken entzünden zu können; durch eine andere Oeffnung konnte man die Gase entweichen lassen, welche in einem besonderen Apparate gesammelt wurden, und eine dritte Oeffnung war mit einer Vorrichtung versehen, welche gestattete, den Druck im Augenblicke der Explosion zu messen. Derselbe wechselte von 155 bis 5580 kg auf 1 qcm und unter diesem hohen Druck verblieben die Gase in dem Apparate, bis die nicht gasförmigen Producte sich verdichtet hatten, was gewöhnlich in zwei Minuten geschah. Die folgende Tabelle giebt die Resultate dieser sehr sorgfältigen, und mit keiner kleinen Gefahr verbundenen Untersuchung, welche drei dieser Pulver gaben:

[1]) Phil. Trans. 1, 1875, 49.

	a. Pebblepulver		b. Kanonenpulver		c. Büchsenpulver	
Druck auf den Quadratzoll in Tonnen [1]) . .	1,4	12,5	1,6	35,6	3,7	18,2
Procentgewicht der festen Producte . .	56,12	55,17	57,22	57,14	58,17	58,09
Procentgehalt der Gase	43,88	44,83	42,78	42,86	41,83	41,92

Procentgewichte der festen Producte.

	a.		b.		c.	
Kaliumcarbonat . . .	55,50	56,15	52,56	65,71	59,39	43,03
Kaliumsulfat	15,02	11,93	20,47	8,52	24,22	21,00
Kaliumthiosulfat . . .	20,73	6,12	20,37	8,59	5,30	32,07
Kaliumsulfid	7,41	19,12	4,02	7,23	5,12	—
Kaliumthiocyanat . .	0,09	0,23	Spur	0,36	0,02	0,23
Kaliumnitrat	0,48	0,20	0,56	0,19	0,08	0,19
Kaliumoxyd	—	—	—	—	—	2,98
Ammoniumsesquicarbonat.	0,16	0,08	0,06	0,18	0,15	0,03
Schwefel	0,61	6,17	1,25	9,22	5,72	0,47
Kohle	Spur	Spur	0,71	—	Spur	Spur

Procentvolumina der Gase.

	a.		b.		c.	
Kohlendioxyd	46,66	49,82	48,99	51,79	47,41	53,02
Kohlenoxyd	14,76	13,36	8,98	8,32	12,25	7,91
Stickstoff	32,75	32,19	35,60	34,64	32,35	34,20
Schwefelwasserstoff . .	3,13	1,96	4,06	2,61	3,76	2,03
Sumpfgas	—	0,58	0,29	0,41	—	0,50
Wasserstoff	2,70	2,08	2,07	2,04	4,13	2,13
Sauerstoff	—	—	—	0,18	—	0,15

[1]) 1 Tonne = 1000 kg, 1 Quadratzoll = 6,45 qcm.

1 g Pulver lieferte die folgenden Mengen in Grammen:

Feste Producte.

	a.		b.		c.	
Kaliumcarbonat .	0,3115	0,3098	0,3007	0,3755	0,3454	0,2499
Kaliumthiosulfat .	0,1163	0,0338	0,1166	0,0491	0,0308	0,1863
Kaliumsulfat . .	0,0843	0,0658	0,1171	0,0487	0,1409	0,1220
Kaliumsulfid . .	0,0416	0,1055	0,0230	0,0413	0,0298	—
Kaliumthiocyanat.	0,0005	0,0013	0,0000	0,0021	0,0001	0,0013
Kaliumnitrat . .	0,0027	0,0011	0,0032	0,0011	0,0005	0,0011
Kaliumoxyd . .	—	—	—	—	—	00,173
Ammoniumsesquicarbonat . . .	0,0009	0,0004	0,0003	0,0009	0,0009	0,0002
Kohle.	—	—	0,0072	—	—	—
Schwefel. . . .	0,0034	0,0340	0,0041	0,0527	0,0333	0,0027
	0,5612	0,5517	0,5722	0,5714	0,5817	0,5808

Gasförmige Producte.

	a.		b.		c.	
Schwefelwasserstoff	0,0134	0,0084	0,0166	0,0077	0,0154	0,0081
Sauerstoff . . .	—	—	—	—	—	0,0006
Kohlenoxyd. . .	0,0519	0,0473	0,0303	0,0356	0,0516	0,0258
Kohlendioxyd . .	0,2577	0,2770	0,2597	0,2750	0,2512	0,2718
Sumpfgas . . .	—	0,0012	0,0006	0,0015	—	0,0009
Wasserstoff. . .	0,0007	0,0005	0,0005	0,0003	0,0010	0,0005
Stickstoff . . .	0,1151	0,1139	0,1201	0,1085	0,1091	0,1117
	0,4388	0,4483	0,4278	0,4286	0,4183	0,4192

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind kurz zusammengefasst die folgenden:

1. Die Gase, welche sich bei der Explosion der englischen Pulver entwickeln, haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung; aber bei Erhöhung des Druckes vergrössert sich die Menge des Kohlendioxydes, und die des Monoxydes nimmt ab.

2. Die Zusammensetzung der festen Producte ist viel ungleichförmiger.

3. Die Zersetzung, welche Pulver beim Entzünden in einem verschlossenen Raume erleidet, lässt sich nicht, selbst durch eine ziemlich verwickelte chemische Gleichung, ausdrücken.

4. Das Volum der permanenten Gase, auf 0° und 760 mm Druck reducirt, beträgt für je 1 g Pulver ungefähr 280 ccm oder das 280fache des Volumens des Pulvers.



5. Bei der Verbrennung von 1 g Pulver bilden sich ungefähr 0,57 g feste und 0,43 g gasförmige Producte.

6. Wenn die gasförmigen Verbrennungsproducte den Raum, in welchem das Pulver abgefeuert wurde, vollständig ausfüllen, beträgt ihr Druck gegen 6400 Atmosphären.

7. 1 g Pulver entwickelt ungefähr 705 Wärmeeinheiten.

8. Die Verbrennungstemperatur ist ungefähr 2200°.

9. Die theoretische Arbeit eines Grammes ist ungefähr 332 000 Grammmeter.

10. Je feinkörniger das Pulver ist, um so kleiner sind die Gasmengen, die es entwickelt.

Debus hat dagegen mit Benutzung der von den früheren Forschern erhaltenen Ergebnisse folgende „Theorie des Schiesspulvers" aufgestellt[1]).

Die Zersetzung erfolgt in zwei Phasen, die eigentliche Explosion, welche ein Oxydationsprocess ist, verläuft wie folgt:

$$10 KNO_3 + 8 C + 3 S = 2 K_2CO_3 + 3 K_2SO_4 + 6 CO_2 + 5 N_2.$$

Da sich jedoch wahrscheinlich zugleich Kohlenoxyd bildet, so wird der Vorgang wohl richtiger durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$16 KNO_3 + 13 C + 5 S = 3 K_2CO_3 + 5 K_2SO_4 + 9 CO_2 + CO + 8 N_2.$$

Da der Sauerstoff des Salpeters nicht hinreicht, allen im Pulver enthaltenen Kohlenstoff und Schwefel zu oxydiren, so findet nun die zweite Phase, welche ein Reductionsprocess ist, statt:

$$4 K_2SO_4 + 7 C = 2 K_2CO_3 + 2 K_2S_2 + 5 CO_2$$
$$4 K_2CO_3 + 7 S = K_2SO_4 + 3 K_2S_2 + 4 CO_2.$$

Bei diesen Reactionen wird keine Wärme entwickelt, sondern verbraucht; sie verlaufen verhältnissmässig langsam und sind daher nicht explosiver Natur. Das beobachtete Kaliumthiosulfat bildet sich aus Kaliumdisulfid erst während der Analyse.

Da die Holzkohle stets Sauerstoff und Wasserstoff enthält, so wird ein Theil des letzteren in Wasser verwandelt; der Rest giebt Veranlassung zur Entstehung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Grubengas. Diese Nebenproducte bilden nur 1 bis 2 Proc. des Pulvers und stehen mit der Explosion in keinem directen Zusammenhang.

Debus hat ferner berechnet, dass ein Pulver mit möglichst geringem Kohlenstoff- und Schwefelgehalt, aber der grössten Leistungsfähigkeit, folgende Zusammensetzung haben muss:

$$16 KNO_3 + 22 C + 8 S.$$

Die Militärpulver der meisten Völker enthalten nun:

$$16 KNO_3 + 21{,}2 C + 6{,}6 S.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **212**, 315; **213**, 15.



(39) Kaliumnitrit, KNO_2, entsteht, wenn man Salpeter schmilzt, bis 1 At. Sauerstoff entwichen ist (Mitscherlich). Der Rückstand enthält stets noch unzersetzten Salpeter und Oxyde des Kaliums. Die Zersetzung findet leichter statt, wenn Eisen, Kupfer oder Blei vorhanden sind (Stromeyer). Man wendet vortheilhaft 2 Thle. Blei auf 1 Thl. Salpeter an, schmilzt den letzteren bei dunkler Rothgluth, setzt das Blei allmälig hinzu und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Die Lösung wird in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und stark eingedampft; man lässt dann stehen, um Salpeter und Kaliumsulfat krystallisiren zu lassen und mischt die Mutterlauge mit dem anderthalbfachen Volumen von starkem Alkohol. Nach 12 Stunden hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getheilt; man entfernt die obere, giesst die untere von weiter ausgeschiedenem Nitrate und Sulfate ab, filtrirt und verdampft zur Trockne.

Leitet man die, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkemehl oder Arsentrioxyd entstehenden rothen Dämpfe in Kalilauge, so erhält man ein Gemisch von Salpeter und Kaliumnitrit, die man durch Krystallisation u. s. w. trennen kann. Reines Kaliumnitrit erhält man leicht, wenn man Silbernitrit mit Kaliumchlorid zersetzt (Berzelius), sowie, wenn man Amylnitrit (salpetrigsaures Amyl) mit der gerade zu seiner Zersetzung nöthigen Menge von alkoholischem Aetzkali erhitzt (Chapman).

Le Roy[1]) stellt das Kaliumnitrit durch Umsetzung von Kaliumnitrat mit Schwefelbaryum dar:

$$4\,KNO_3 + BaS = 4\,KNO_2 + BaSO_4.$$

Das Schwefelbaryum wird mit dem Nitrat innig gemischt und unter Umrühren in ein bis zur Rothgluth erhitztes Gefäss eingetragen. Das Kaliumnitrit wird durch Auslaugen mit Wasser vom Baryumsulfat getrennt und letzteres durch Reduction mit Kohle wiederum in Baryumsulfid übergeführt.

Kaliumnitrit bildet kleine, undeutliche Krystalle, zerfliesst an feuchter Luft und auch in 90procentigem Weingeist, wobei sich eine concentrirte wässerige Lösung bildet, die sich als schwere Schicht abscheidet, während, wenn man die concentrirte, wässerige Lösung mit absolutem Alkohol mischt, das Salz als krystallinisches Pulver gefällt wird.

Es dient in der Analyse zur Scheidung des Kobaltes vom Nickel und findet auch in der organischen Chemie Verwendung.

(40) Kaliumhypophosphit, KPH_2O_2, erhält man durch Kochen von Phosphor mit einer Lösung von Kali in Weingeist; es bildet hexagonale, zerfliessliche Tafeln, die beim Erhitzen an der Luft mit gelber Flamme verbrennen.

---

[1]) Compt. rend. 1889, 108, 1251.



Kaliumphosphit. Sättigt man phosphorige Säure mit Aetzkali und verdunstet im luftverdünnten Raume, so bleibt ein Syrup, der bei 280° getrocknet die Zusammensetzung K_2HPO_3 hat.

Normales Kaliumorthophosphat, Trikaliumphosphat, K_3PO_4, entsteht nach Graham, wenn man Phosphorsäure mit Kaliumcarbonat glüht; es ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen Nadeln. Das einfachsaure Salz (Dikaliumphosphat), HK_2PO_4, krystallisirt nicht (Graham), und das zweifachsaure, H_2KPO_4 (Monokaliumphosphat), erhält man, wenn zu einer Lösung von Kaliumcarbonat so lange Phosphorsäure gefügt wird, bis die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier röthet und dieses beim Trocknen wieder blau wird.

Staudenmayer[1]) erhielt noch Salze von der Zusammensetzung $2K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + H_2O$, $3K_2HPO_4 . KH_2PO_4 + 2H_2O$ und $KH_2PO_4 . H_3PO_4$.

Kaliumpyrophosphat, $K_4P_2O_7$, entsteht, wenn man das einfachsaure Orthophosphat glüht. Es ist zerfliesslich und wird beim Verdunsten der Lösung als strahlig-krystallinische Masse, die 3 Mol. Krystallwasser enthält, gewonnen. Löst man es in Essigsäure auf und setzt Weingeist hinzu, so scheidet sich das saure Salz, $H_2K_2P_2O_7$, als weisse zerfliessliche Masse ab.

Kaliummonometaphosphat, KPO_3, entsteht beim Glühen des zweifachsauren Orthophosphates und ist fast unlöslich in Wasser. Das Dimetaphosphat, $K_2P_2O_6 + H_2O$, welches man durch Zusetzen des entsprechenden Kupfersalzes mit Kaliumsulfid erhält, ist sehr leicht löslich, krystallinisch und geht beim Glühen in das Monometaphosphat über.

Kaliumtrimetaphosphat, $K_3P_3O_9$, bildet sich durch starkes Erhitzen von KNH_4HPO_4.

(41) **Normales Kaliumarsenat,** K_3AsO_4, bildet sich, wenn man Arsensäure mit überschüssiger Kalilauge versetzt und kann aus der concentrirten Lösung krystallisirt erhalten werden (Graham). Das einfachsaure Salz, K_2HAsO_4, krystallisirt sehr schwierig, während das zweifachsaure Salz, KH_2AsO_4, welches früher unter dem Namen Macquer's arseniakalisches Mittelsalz bekannt war, sehr leicht krystallisirt. Nach der alten Vorschrift bereitet man es durch Erhitzen gleicher Mengen von Arsenik und Salpeter, Lösen des Rückstandes in Wasser und Abdampfen. Es bildet Krystalle, die mit dem entsprechenden zweifachsauren Phosphat isomorph sind und wie dieses Lackmuspapier röthen, welche Farbe beim Trocknen wieder verschwindet.

Kaliumarsenit. Löst man Arsentrioxyd in möglichst wenig Kalilauge auf, so bildet sich die Verbindung $KAsO_2 + H_3AsO_3$, welche

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 383.



durch Alkohol krystallinisch gefällt wird. Erwärmt man es mit einer Lösung von Kaliumcarbonat, so entsteht Kaliummetarsenit, $KAsO_2$, welches mit Kalilauge erwärmt in Kaliumdiarsenit, $K_4As_2O_5$, übergeht, das durch Alkohol gefällt werden kann. Eine Lösung von Kaliumarsenit wird in der Medicin benutzt unter dem Namen Fowler'sche Tropfen (*Liquor Kali arsenicosi* oder *Solutio arsenicalis Fowleri*). Um dieselbe darzustellen, wird 1 Thl. Arsentrioxyd in Stücken mit der gleichen Menge von Kaliumcarbonat und destillirtem Wasser gekocht und die klare Lösung mit Wasser auf 90 Thle. verdünnt.

Kaliumpyroarsenit, $K_4As_2O_3$, entsteht beim Versetzen einer Lösung des sauren Kaliumarsenits mit Kalilauge im Ueberschuss und Fällen der Lösung mit Alkohol.

Kaliumantimonit, $K_2Sb_6O_{10}$ ($K_2O, 3Sb_2O_3$), bildet sich, wenn man in eine siedende Lösung von 2 Thln. Kaliumhydroxyd in 2 Thln. Wasser 1 Thl. Antimonoxyd einträgt.

Kaliumantimoniat, $KSbO_3$, entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Antimon mit 4 Thln. Kaliumnitrat. Dasselbe ist in kochendem Wasser und Kalilauge beim Erhitzen löslich; aus letzterer Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten wieder aus.

(42) Kaliummetaborat, KBO_2, erhält man durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Kaliumcarbonat (oder einem anderen Kaliumsalze, dessen Säure leicht flüchtig ist) in dem richtigen Verhältnisse. Es ist in Wasser schwer löslich, bildet undeutliche, monokline Krystalle, reagirt stark alkalisch, zieht Kohlendioxyd aus der Luft an und verwandelt sich in Kaliumpyroborat oder -Tetraborat, welches man auch erhält, wenn man eine Lösung von Borsäure mit Aetzkali versetzt, bis die Lösung alkalisch reagirt. Es ist leicht löslich, krystallisirt in hexagonalen Säulen von der Formel $K_2B_4O_7 + 5H_2O$ und schmeckt schwach alkalisch. Vermischt man siedend heisse Lösungen von 1 Mol. Borsäure und 2 Mol. Kaliumcarbonat, so scheiden sich beim Abkühlen glänzende, rhombische Säulen von Kaliumtriborat, $2KB_3O_5 + 5H_2O$, aus und sättigt man heisse Kalilauge mit Borsäure, so erhält man rhombische Pyramiden von Kaliumpentaborat, $KB_5O_8 + 4H_2O$.

(43) Kaliummetasilicat, K_2SiO_3, entsteht beim Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit der erforderlichen Menge Kaliumcarbonat; auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumcarbonat bildet sich dieses Salz; denn H. Rose hat gezeigt, dass 1 Mol. Kieselsäure nicht mehr als 1 Mol. Kohlendioxyd austreibt[1]); ein Orthosilicat, K_4SiO_4, scheint demnach nicht zu existiren.

[1]) Gilbert's Ann. 73, 84.



Kaliummetasilicat ist eine glasartige Masse, welche an feuchter Luft Wasser anzieht und zerfliesst. Lässt man sie an der Luft stehen, so nimmt sie Kohlendioxyd auf und verwandelt sich allmälig in eine Gallerte von Kieselsäure, welche nach und nach eintrocknet und nach einigen Monaten so hart wird, dass sie Glas ritzt. Vielleicht ist die in der Natur vorkommende amorphe Kieselsäure auf solche Weise entstanden (Kuhlmann).

Die Beobachtung, dass eine durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit viel Alkali erhaltene Verbindung an der Luft zerfliesst, wurde schon 1640 von Helmont gemacht, und Glauber nannte diese Lösung *Liquor silicum* oder Kieselfeuchtigkeit.

Kaliumtetrasilicat, $K_2Si_4O_9$. Diese Verbindung wurde 1818 von Fuchs in München entdeckt; dieselbe ist nicht an der Luft zerfliesslich, aber in Wasser löslich, weshalb er sie Wasserglas nannte. Er erhielt sie durch Zusammenschmelzen von 45 Thln. Quarz, 30 Thln. Potasche und 3 Thln. Holzkohlenpulver während fünf bis sechs Stunden[1]. Die Holzkohle erleichtert die Austreibung des Kohlendioxydes, indem sich Kohlenmonoxyd bildet. Um reines Kaliumtetrasilicat zu erhalten, löst man die geschmolzene Masse in kochendem Wasser und setzt zur concentrirten Lösung $^1/_4$ Raumtheil starken Weingeist. Der gallertartige Niederschlag zieht sich nach einigen Stunden stark zusammen; man giesst dann die Flüssigkeit ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser und presst den Rückstand aus; derselbe ist vollkommen in Wasser löslich.

Das Kaliwasserglas findet verschiedene Anwendungen; noch mehr aber benutzt man das ihm sehr ähnliche, ebenfalls von Fuchs entdeckte Natronwasserglas, worüber Näheres bei den Natriumsalzen nachzusehen ist.

Kaliumfluosilicat, Kaliumsiliciumfluorid, K_2SiF_6, erhält man durch Mischen von Kieselfluorwasserstoff mit der Lösung eines Kaliumsalzes; setzt man die Säure tropfenweise zu, so scheint sich anfangs kein Niederschlag zu bilden; bald aber fängt die Flüssigkeit an, in den Farben des Regenbogens zu schillern, und nach und nach setzt sich das Kaliumfluosilicat als halbdurchsichtiger, farbenspielender Niederschlag ab. Wäscht man mit Wasser und trocknet, so erhält man das Salz als ein weisses, zartes Pulver, das schwer in kaltem und leichter in kochendem Wasser löslich ist; beim langsamen Erkalten bilden sich kleine, glänzende Octaëder, welche manchmal die Flächen des Würfels zeigen (Marignac).

(44) Normales Kaliumcarbonat, K_2CO_3. Dieses, unter dem Namen Potasche bekannte Salz wurde früher ausschliesslich aus der Asche des Holzes und anderer Landpflanzen gewonnen und wird noch

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 142, 365 u. 427.



jetzt daraus in bedeutender Menge in Canada, Nordamerika, Mähren, den Steppen Südrusslands und Ungarns, der Bukowina und anderen Gegenden gewonnen. Die Asche wird in Fässern mit Wasser ausgelaugt und die Lösung in eisernen Pfannen entweder zur Trockne verdampft oder so weit, bis sie beim Erkalten zu einer braunen Masse von wasserhaltigem Kaliumcarbonat erstarrt. Der Rückstand wird dann in Flammöfen calcinirt, um Wasser zu verjagen und anhängende braune organische Stoffe zu zerstören. Man erhält so die rohe oder calcinirte Potasche, welche gewöhnlich durch Eisen- oder Manganverbindungen röthlich, gelblich, grau oder grünlich gefärbt ist; die rein weisse wird Perlasche genannt. Die rohe Potasche enthält ausser Kaliumcarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumsilicat, Natriumsalze u. s. w. Die amerikanische Asche, die durch Auslaugen unter Zusatz von Aetzkalk gewonnen wird, enthält viel Aetzkali.

Um die rohe Potasche zu reinigen, löst man sie in 2 Thln. kochendem Wasser auf, filtrirt, dampft etwas ein und lässt einige Tage stehen, wobei sich der grössere Theil des Sulfates ausscheidet. Die davon abgegossene Lauge wird bis zur beginnenden Krystallisation eingekocht, worauf beim Erkalten reineres Kaliumcarbonat auskrystallisirt, das man abtropfen lässt und mit wenig kaltem Wasser wäscht, um die anhängende Mutterlauge, welche Chloride und Silicate enthält, möglichst zu entfernen. Der Rückstand wird bis beinahe zum Glühen erhitzt und bildet dann die gereinigte Potasche. Wenn die rohe Potasche viel Aetzkali enthält, so kann man dieses durch Erhitzen mit Sägespänen in Flammöfen in Carbonat verwandeln.

Während der letzten 20 Jahre hat man, wegen des hohen Preises der Potasche und des stets zunehmenden Auslichtens der Wälder, andere Quellen zur Gewinnung dieses, für manche Industriezweige unentbehrlichen Salzes auszubeuten angefangen. Von mehreren Seiten ist der Vorschlag ausgegangen, dazu den Feldspath und ähnliche kalireiche Silicate zu verwenden, deren Verwitterungsproducte in allem fruchtbaren Boden vorkommen und aus denen die Pflanzen die für sie unentbehrlichen Kaliumsalze entnehmen. Die Gewinnung von Kaliumsalzen aus dem Feldspath stiess auf verschiedene Schwierigkeiten und ist um so weniger weiter in Betracht gezogen worden, als man bald neue, reiche Quellen entdeckte.

Von diesen ist zunächst die Rübenmelasse zu erwähnen, welche bei der Rübenzuckerfabrikation als Nebenproduct gewonnen wird und sehr reich an Kaliumverbindungen ist. Die Melasse lässt man zunächst mit Wasser vermischt gähren, wobei Weingeist erhalten wird, den man abdestillirt. Die zurückbleibende Schlempe wird eingedampft und der Rückstand der trockenen Destillation unterworfen, wobei sich verschiedene Producte, darunter Trimethylamin, bilden (Bd. III) und Schlempekohle, als schwarze, poröse Masse zurückbleibt. Dieselbe wird mit warmem Wasser bis zum specif. Gew. 1,25 bis 1,30

ausgelaugt und die Lösung eingedampft, wobei sich zuerst Kaliumsulfat und dann Natriumcarbonat ausscheidet. Die davon getrennte Lauge setzt beim Erkalten Kaliumchlorid mit etwas Kaliumsulfat ab. Beim weiteren Eindampfen und Abkühlen erhält man dann ein Salzgemisch, welches vorzugsweise aus den Carbonaten des Kaliums und Natriums besteht und wenig Kaliumchlorid und Sulfat enthält; dasselbe wird der Schlempelauge wieder zugesetzt, um den Trennungsprocess nochmals durchzumachen, während die Mutterlauge des Gemisches eine rohe Potasche hinterlässt, die 82 bis 84 Proc. Kaliumcarbonat enthält; man kann aber durch methodisches Eindampfen und Abkühlen der Lauge den Gehalt der Potasche auf 95 Proc. steigern.

Neuer ist die Fabrikation der Potasche aus Schafschweiss, welcher reich an organischen Kalisalzen ist; die Schaffliesse werden mit Wasser ausgewaschen, die braune Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand in Retorten calcinirt, wobei man als Nebenproducte Ammoniak und Leuchtgas erhält. Die zurückbleibende Kohle wird eingeäschert und die Asche mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge enthält dieselben Salze, wie die der Schlempekohle, nur im Verhältniss weniger Natriumcarbonat und wird auf ähnliche Weise verarbeitet.

In noch grösseren Mengen gewinnt man Potasche aus Kaliumsulfat, das man theils, wie oben angegeben, als Nebenproduct bei der Potaschebereitung erhält, theils aus Meerwasser und Stassfurter Abraumsalz gewinnt. Die grösste Menge stellt man durch Erhitzen von Kaliumchlorid mit Schwefelsäure dar. Um das Sulfat in Carbonat zu verwandeln, erhitzt man es in Flammöfen mit Kalk und Kohle und verarbeitet das Product, gerade wie das, welches nach Leblanc's Methode zur Gewinnung der Soda aus Natriumsulfat erhalten wird. Dieses Verfahren ist unter Natriumcarbonat ausführlich beschrieben.

Potasche wird auch direct aus Kaliumchlorid gewonnen, ähnlich wie Soda aus Kochsalz. Im letzteren Falle behandelt man eine concentrirte Lösung von Ammoniak und Natriumchlorid unter Druck mit Kohlendioxyd, wobei sich Salmiak und schwer lösliches saures Natriumcarbonat bilden (§ 81). Dieses Verfahren lässt sich bei Kaliumchlorid nicht anwenden, da die Löslichkeit des sauren Kaliumcarbonates nicht sehr verschieden von der des Salmiaks ist. Wie aber Ortlieb und Müller gefunden haben, gelingt die Abscheidung des Carbonates leicht, wenn man das Ammoniak durch Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, ersetzt, welches im Grossen dargestellt wird und ein äusserst lösliches Hydrochlorat bildet (Bd. III). Wendet man gleiche Molecüle von Trimethylamin und Kaliumchlorid an, so werden im günstigsten Falle 45 Proc. des letzteren in das saure Carbonat verwandelt, da dann ein Gleichgewicht eintritt, da umgekehrt sich salzsaures Trimethylamin und saures Kaliumcarbonat theilweise in Kaliumchlorid und kohlensaures Trimethylamin zersetzen. Wendet

man aber auf 1 Mol. des Chlorides 2,2 Mol. Trimethylamin an, so werden 97,1 Proc. des ersteren in saures Kaliumcarbonat verwandelt. Zu seiner Darstellung benutzt man dieselben Apparate, wie sie beim Ammoniaksodaprocess angewandt werden. Das Product wird durch Erhitzen in Potasche und Kohlendioxyd zersetzt, welches wieder in den Betrieb geht [1]).

F. W. Dupré (D. R.-P. Nr. 47037) stellt Kaliumcarbonat durch Umsetzung von Natriumcarbonat und Kaliumsulfat, unter Abkühlung der bei 0° gesättigten Lösungen auf —6°, her. Bei letzterer Temperatur scheidet sich die grösste Menge des gebildeten Natriumsulfates aus, während das Kaliumcarbonat in Lösung bleibt.

Die Potasche-Industrie ist jetzt in einer vollständigen Umwälzung begriffen; während vor 27 Jahren ausschliesslich Holzasche verwandt wurde, hat der Export Russlands sich von 1864, wo er 11010710 kg betrug, fortwährend vermindert, so dass 1873 nur noch 5540016 kg ausgeführt wurden, und der Export der amerikanischen Potasche sank von 1869 bis 1879 von 1907100 kg auf 388050 kg. Im Jahre 1884 betrug die Gesammteinfuhr nach Deutschland 2299 und 1893 2168 t, die Potascheausfuhr aus Deutschland dagegen im Jahre 1884 8347 t und 1893 10865 t. Der Preis der Potasche sank von 75 Mk. im Jahre 1873, auf 30 Mk. im Jahre 1895.

(45) Um chemisch reines Kaliumcarbonat darzustellen, benutzte man früher den reinen Weinstein (saures weinsaures Kali), welcher, in einem bedeckten eisernen Tiegel calcinirt, ein Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat zurücklässt. Aus dem Rückstande zieht man letzteres mit Wasser aus und verdampft die filtrirte Lösung in einer Silber- oder Platinschale. Das so erhaltene reine Salz führt noch jetzt den Namen Weinsteinsalz (s. Bd. I, S. 4). Statt des theuren Weinsteines wendet man jetzt das viel billigere saure Kaliumcarbonat, $KHCO_3$, an, das leicht chemisch rein zu erhalten ist und beim Erhitzen sich in Wasser, Kohlendioxyd und das normale Salz zerlegt:

$$2KHCO_3 = H_2O + CO_2 + K_2CO_3.$$

Das reine Kaliumcarbonat ist ein weisses, körniges Pulver oder eine weisse Masse, welche das specif. Gew. 2,3 hat, stark alkalisch reagirt und einen alkalischen, aber wenig ätzenden Geschmack hat. Es schmilzt bei 834° (Carnelley) und verliert dabei etwas Kohlendioxyd; bei starker Weissgluth ist es flüchtig. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und hygroskopisch, weshalb es an der Luft zu einer öligen Flüssigkeit (Weinsteinöl, *Oleum tartari per deliquium*) zerfliesst. Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser bei:

0°	20°	40°	60°	80°
89,4	112	117	127	140

[1]) Bull. Soc. chim. 37, 45 und J. Ortlieb, Privatmittheilung.

Theile und bei 135°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 205 Thle. des Salzes[1]). Lässt man eine concentrirte Lösung stehen, so scheiden sich glasglänzende, monokline Krystalle von der Zusammensetzung $2K_2CO_3 + 3H_2O$ aus. Dieselben zerfallen bei 100° zu einem Pulver, $K_2CO_3 + H_2O$, das über 130° das Wasser vollständig abgiebt. In Weingeist ist es unlöslich.

Morel erhielt aus einer Lösung von Kaliumcarbonat durch Krystallisation bei einer Temperatur unter 10°, ein in rhombischen Krystallen sich ausscheidendes Salz von der Zusammensetzung $K_2CO_3 + 3H_2O$.

Kaliumcarbonat wird zur Darstellung von Schmierseife, Blutlaugensalz, Kaliumchromat und Krystallglas in grossen Mengen verbraucht.

Saures Kaliumcarbonat (Kaliumhydrocarbonat, Kaliumbicarbonat), $HKCO_3$. Das saure kohlensaure Kali oder Kaliumbicarbonat erhält man im Grossen wie oben angegeben, und im Kleinen, indem man Kohlendioxyd in eine concentrirte Lösung des normalen Salzes leitet, wobei das saure Salz, welches viel weniger löslich ist, auskrystallisirt; oder man leitet das Kohlendioxyd über schwach befeuchtete, gereinigte Potasche und krystallisirt das Product aus warmem Wasser um. Es bildet durchsichtige, grosse Krystalle des monoklinen Systems, welche salzig schmecken und schwach alkalisch reagiren. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 25 Thle. und bei 70° 45 Thle. des Salzes. Wird die Lösung gekocht, so entweicht Kohlendioxyd, und erhitzt man das trockene Salz über 190°, so wird es vollständig zersetzt.

Eine Verbindung des sauren Salzes mit dem normalen $K_2CO_3 + 2HKCO_3 + 3H_2O$ wurde zufällig beim Abdampfen und Krystallisiren des ersteren erhalten. Dieselbe bildet luftbeständige, monokline Prismen[2]), während das Salz $K_2CO_3 + 2HKCO_3 + 5H_2O$ sich als Efflorescenz, die aus weissen Nadeln bestand, an einem thönernen Kasten, in welchem rohe Potasche aufbewahrt wurde, bildete[3]). Die künstliche Darstellung dieser Verbindungen gelang nicht, während das entsprechende Natriumcarbonat mit 3 Mol. Wasser in der Natur vorkommt und auch leicht beim Eindampfen der Lösung des sauren Carbonates entsteht (§ 75).

(46) Kaliumcyanid, KCN. Das Cyankalium des Handels wird nach der von Liebig angegebenen Methode dargestellt, indem man 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. Kaliumcarbonat in einem Eisentiegel zusammenschmilzt:

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KOCN + CO_2 + Fe.$$

---

[1]) Ueber das specifische Gewicht der Lösungen siehe Gerlach, Zeitschrift f. analyt. Chem. 8, 279. — [2]) Rammelsberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 273. — [3]) Flückiger, ibid. 16, 1143.



Sobald keine Gasentwickelung mehr stattfindet und die Flüssigkeit klar erscheint, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und giesst das geschmolzene Cyanid aus, während das feinvertheilte Eisen zurückbleibt. Wie die Gleichung zeigt, enthält das auf diese Weise dargestellte Cyanid etwas Cyanat, welche Beimischung für die meisten Zwecke nichts schadet [1]).

Ein reineres Product erhält man, wenn man entwässertes Blutlaugensalz nicht ganz zur Weissgluth erhitzt:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + N_2.$$

Ein Theil des geschmolzenen Salzes kann durch Ausgiessen rein erhalten werden; das in dem porösen Kohleneisen zurückbleibende Cyankalium kann man mit kaltem Wasser oder mit kochendem, verdünntem Alkohol ausziehen.

Chemisch reines Kaliumcyanid stellt man durch Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Aetzkalilösung dar, wobei sich das Salz als weisses, krystallinisches Pulver ausscheidet, welches mit Alkohol ausgewaschen und auf Filtrirpapier getrocknet wird [2]).

Kaliumcyanid hat einen scharfen, bitteren Geschmack, ist äusserst löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol. Aus einer concentrirten, wässerigen Lösung krystallisirt es beim Verdampfen über Schwefelsäure in regelmässigen Octaëdern; es ist ziemlich leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten in Würfeln, in welcher Gestalt man es öfters in Hohöfen findet. Selbst die schwächsten Säuren, wie Kohlensäure, zersetzen es unter Freiwerden von Blausäure, weshalb es an feuchter Luft danach riecht und so giftig wie diese ist.

Das Cyankalium wird in grosser Menge bei der galvanischen Versilberung und Vergoldung, sowie zur Extraction von natürlich vorkommendem Gold benutzt und findet Anwendung in der Photographie und im Laboratorium als Reductionsmittel, da es im geschmolzenen Zustande vielen Oxyden den Sauerstoff entzieht, und sich in Kaliumcyanat verwandelt. Wenn man es mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali erhitzt, so findet eine heftige Explosion statt. Schmilzt man es mit Schwefel zusammen, so verbindet es sich damit zu Kaliumthiocyanat, welches auch entsteht, wenn man das Cyanid mit verschiedenen Metallsulfiden erhitzt.

Kaliumcyanat, Kaliumisocyanat, KOCN. Um dieses Salz darzustellen, erhitzt man in einer flachen eisernen Schale ein inniges Gemisch von 2 Thln. entwässertem, trockenem Blutlaugensalz und Braunstein, bis die anfänglich graue Masse braunschwarz wird, rührt dann gut um, erhitzt etwas stärker und lässt erkalten, sobald das Gemisch erweicht ist. Den Rückstand extrahirt man mit 80procentigem Weingeist und bringt die Lösung durch Verdampfen zur

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **41**, 285. — [2]) Wigger's, ibid. **29**, 319.



Krystallisation. Kaliumcyanat krystallisirt in durchsichtigen Blättchen, welche leicht in Wasser und Weingeist löslich sind. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmälig unter Bildung von Ammoniak und saurem Kaliumcarbonat:

$$KOCN + 2H_2O = NH_3 + KHCO_3.$$

Kaliumcyanat findet in der organischen Chemie Verwendung.

Kaliumthiocyanat, Kaliumsulfocyanat, Rhodankalium, KSCN, bereitet man durch Erhitzen eines Gemisches von 46 Thln. entwässertem Blutlaugensalz, 17 Thln. Kaliumcarbonat und 32 Thln. Schwefel. Die gelind geglühte Masse wird mit Weingeist ausgekocht; beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in durchsichtigen, gestreiften Prismen aus, welche an feuchter Luft zerfliessen und beim Erhitzen leicht schmelzen. In Wasser ist es leicht löslich; mischt man 500 g des Salzes mit 400 g kaltem Wasser, so sinkt die Temperatur auf -20^0 (Rüdorff); man gebraucht es daher zu Kältemischungen. Da dieses Salz sich so leicht bildet, so benutzt man es, um geringe Spuren von Schwefel oder von Sulfiden nachzuweisen. Man erhitzt die zu untersuchende Substanz mit etwas Kaliumcyanid, laugt die Schmelze mit Wasser aus und prüft die schwach angesäuerte Lösung mit neutralem Eisenchlorid (s. Bd. I).

Kalium und Schwefel.

(47) Kaliummonosulfid, K_2S, entsteht nach Berzelius, wenn man Wasserstoff über glühendes Kaliumsulfat leitet, und bildet eine hellrothe, krystallinische Masse, welche beim Erhitzen dunkler wird und unter Rothgluth zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt. Berthier erhielt dieselbe Verbindung als fleischfarbene Masse durch heftiges Glühen des Sulfates mit Kohle:

$$K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO.$$

Man muss dabei mehr Kohle anwenden, als obige Gleichung anzeigt, da sich sonst ein Gemenge eines höheren Sulfides mit Kaliumcarbonat bildet (Wittstock); es scheint jedoch unmöglich zu sein, auf diese Weise reines Monosulfid zu erhalten; auch das durch Reduction mit Wasserstoff bereitete Präparat enthält höhere Schwefelverbindungen[1]). Es zerfliesst an feuchter Luft und löst sich unter starkem Erhitzen in Wasser auf.

Sättigt man reine Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und fügt dann dieselbe Menge von Aetzkali hinzu, so erhält man eine Lösung des Monosulfides[2]), welche, wenn sie bei Luftabschluss dargestellt wurde,

[1]) Bauer, Journ. prakt. Chem. 75, 246.

[2]) $KOH + H_2S = KSH + H_2O$
$KSH + KOH = K_2S + H_2O.$



farblos ist, bitter alkalisch schmeckt und ätzend auf die Haut wirkt. Im luftverdünnten Raume bei niedriger Temperatur verdunstet, scheiden sich vierseitige Säulen von der Formel $K_2S + 5H_2O$ ab[1]). Wird die wässerige Lösung gekocht, so entweicht Schwefelwasserstoff; setzt man sie der Luft aus, so färbt sie sich gelb, indem sie Sauerstoff und Kohlendioxyd aufnimmt, wobei Kaliumthiosulfat und Kaliumcarbonat entstehen und der frei werdende Schwefelwasserstoff, unter Bildung von Wasser, Schwefel ausscheidet, der sich mit dem Monosulfid zu einem höheren Sulfide verbindet; schüttelt man die gelbe Lösung mit Kupfer, so wird sie wieder farblos.

Kaliumhydrosulfid, Kaliumsulfhydrat, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, KSH, wurde von Gay-Lussac durch Erhitzen von Kalium in trockenem Schwefelwasserstoff erhalten, wobei er beobachtete, dass dieselbe Menge Kalium, welche mit Wasser einen Raumtheil Wasserstoff entwickelt, aus zwei Raumtheilen Schwefelwasserstoff allen Schwefel und die Hälfte des Wasserstoffes aufnimmt:

$$K_2 + 2H_2S = H_2 + 2KSH.$$

Berzelius erhielt dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dunkelrothglühendes Kaliumcarbonat:

$$K_2CO_3 + 2H_2S = 2KSH + H_2O + CO_2.$$

Es ist eine weisse oder gelbliche Masse, die bei dunkler Rothgluth zu einer Flüssigkeit schmilzt und bei höherer Temperatur sich dunkelroth färbt.

Kaliumhydrosulfid ist in Wasser leicht löslich; die wässerige Lösung erhält man am einfachsten, indem man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff sättigt; sie ist farblos, riecht schwach nach Schwefelwasserstoff, schmeckt alkalisch und bitter, färbt sich an der Luft erst gelb unter Bildung von Kaliumdisulfid und wird dann bei weiterer Einwirkung von Luft farblos, indem sich Kaliumthiosulfat bildet. Wenn man eine concentrirte Lösung im luftverdünnten Raume über Aetzkalk und Aetzkali verdunstet, so scheiden sich farblose, glänzende, rhomboëdrische Krystalle von der Formel $2KSH + H_2O$ aus.

Kaliumdisulfid, Zweifach-Schwefelkalium, K_2S_2, erhält man am besten, indem man eine weingeistige Lösung des Hydrosulfides an der Luft stehen lässt, bis sie sich durch Abscheidung von Kaliumthiosulfat zu trüben anfängt. Beim Verdunsten im luftleeren Raume bleibt das Disulfid als orangefarbige, leicht schmelzbare Masse zurück. Es bildet sich auch, wenn man das Disulfat mit Kohle glüht.

(48) Kaliumtrisulfid, Dreifach-Schwefelkalium, K_2S_3. Wird über schwach glühendes Kaliumcarbonat Schwefelkohlenstoffdampf geleitet, so erhält man ein Gemisch dieser Verbindung mit Kohle.

1) Schöne, Pogg. Ann. 131, 380.



Hierbei entsteht zuerst Kaliumthiocarbonat als rothe Flüssigkeit, welche sich dann in obiges Gemenge zersetzt (Schöne):

$$1.\quad 2K_2CO_3 + 3CS_2 = 2K_2CS_3 + 3CO_2.$$
$$2.\quad 2K_2CS_3 = 2C + 2K_2S_3.$$

Rein erhält man die Verbindung, wenn man Kaliumtetrasulfid über 800° erhitzt; sie ist eine hellbraune, krystallinische, in Wasser lösliche Masse.

Kaliumtetrasulfid, Vierfach-Schwefelkalium, K_2S_4, bildet sich, wenn man 1 Thl. Kaliumcarbonat mit 2 Thln. Schwefel zusammenschmilzt und Schwefelwasserstoff durchleitet, so lange noch Wasser und Schwefel entweichen. Es ist eine rothbraune, krystallinische Masse, die sich leicht in Wasser löst und mit demselben eine krystallinische Verbindung bildet, welche man auch erhält, wenn man eine Lösung von Kaliummonosulfid mit der richtigen Menge von Schwefel kocht und die Lösung im luftverdünnten Raume verdampfen lässt; man erhält so dünne, orangerothe Blättchen von der Zusammensetzung $K_2S_4 + 2H_2O$ (Schöne).

Auf Zusatz von Alkohol zu einer concentrirten Lösung von Kaliumtetrasulfid erhielt Schöne ein Hydrat von der Zusammensetzung $K_2S_4 + 8H_2O$ und Sabatier aus dem Hydrat $K_2S_4 + 2H_2O$ durch Stehenlassen im Vacuum ein solches von der Formel $K_2S_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Kaliumpentasulfid, K_2S_5, entsteht, wenn man eines der niederen Sulfide mit Schwefel nicht über 600° erhitzt; es bildet eine rothe, durchscheinende Masse, die beim Erhitzen schmilzt und bitter und alkalisch schmeckt. Schmilzt man sie in einem Strome von Wasserdampf, so entsteht Kaliumsulfat (Drechsel):

$$K_2S_5 + 4H_2O = K_2SO_4 + 4H_2S.$$

Sie ist in Wasser leicht löslich; ihre Lösung entsteht ebenfalls, wenn man eine der vorhergehenden Verbindungen mit Schwefel bis zur Sättigung erwärmt.

Die Sulfide des Kaliums werden durch Säuren zersetzt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht; die Polysulfide zersetzen sich unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel.

Schwefelleber oder *Hepar sulphuris* nennt man ein Gemisch der Kaliumpolysulfide mit Kaliumsulfat oder Kaliumthiosulfat, welches man durch Zusammenschmelzen von Potasche mit Schwefel erhält. Die Schwefelleber war den Alchemisten des Mittelalters wohl bekannt; Stahl betrachtete sie als eine Verbindung von Alkali mit Schwefel und nannte sie sulphurirtes Alkali; er wusste auch, dass beim Erhitzen von schwefelsaurem Kali mit Kohle eine wahre Schwefelleber entsteht, und benutzte die Thatsache, um zu beweisen, dass es nur eine Art von Phlogiston gäbe (Bd. I).

Die Schwefelleber wird in der Medicin angewandt. Man bereitet sie durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Schwefel und 2 Thln. Kaliumcarbonat; sie bildet eine leberbraune oder grünlichbraune Masse.

Kalium und Stickstoff.

(49) Kaliumamid, NH_2K. Diese von Gay-Lussac und Thénard, 1811 entdeckte Verbindung entsteht, wenn man Kalium in Ammoniakgas gelinde erhitzt; es schmilzt dann, färbt sich erst blau, dann grün, zuletzt gelblichbraun und zieht sich beim Erkalten stark zusammen, wobei es sich vom Glase loslöst. Erhitzt man es in Sauerstoff, so verbrennt es unter glänzendem Funkenwerfen und mit Wasser zersetzt es sich, oft unter Feuererscheinung:

$$NH_2K + H_2O = NH_3 + KOH.$$

Trikaliumamid oder Kaliumnitrid, NK_3, wird als grünschwarze, unschmelzbare Masse erhalten, wenn man die vorhergehende Verbindung bei Luftabschluss glüht:

$$3\,NH_2K = 2\,NH_3 + NK_3.$$

Bei sehr hoher Temperatur zerfällt es in seine Bestandtheile; an der Luft entzündet es sich leicht und brennt mit dunkelrother Flamme; von Wasser wird es heftig zersetzt.

Erkennung und Bestimmung des Kaliums.

(50) Das beste Erkennungsmittel für die Kaliumverbindungen ist die violette Färbung, die sie einer nichtleuchtenden Gasflamme ertheilen. Diese Färbung wird verdeckt durch die Gegenwart, selbst kleiner Mengen, von Natriumverbindungen. In diesem Falle betrachtet man die Flamme durch ein blaues Kobaltglas, das die gelben Natriumstrahlen absorbirt. Viel sicherer aber noch ist, die Flamme mit dem Spectroskop zu untersuchen; man sieht dann ein ziemlich ausgedehntes, continuirliches Spectrum, welches zwei charakteristische Linien zeigt; die eine, $K\alpha$, liegt im äussersten Roth und fällt genau auf die dunkle Linie A des Sonnenspectrums, während die andere, $K\beta$, weithin im Violett liegt und ebenfalls einer Sonnenlinie entspricht. Eine dritte, sehr schwache Linie, die mit der Sonnenlinie B zusammenfällt, ist nur wenig charakteristisch. Da beide helle Linien in der Nähe der Grenzen der für das Auge sichtbaren Strahlen liegen, so ist die Reaction nicht sehr empfindlich; doch konnten Bunsen und Kirchhoff noch $^1/_{1000}$ mg Kaliumchlorat mit dem Spectroskop erkennen.

Das Absorptionsspectrum des Kaliumdampfes, welches von Roscoe und Schuster untersucht wurde [1], ist von dem Emissionsspectrum

[1] Proc. Roy. Soc. 22, 362.



völlig verschieden. Bei niedriger Temperatur giebt der grüne Dampf ein dem Jod ähnliches Spectrum und zeigt eine Bändergruppe α im Roth und zwei, β und γ, auf beiden Seiten der Natriumlinie, die sämmtlich nach dem rothen Ende zu schattirt sind. Bei Rothgluth erscheint ein breiter Absorptionsstreifen im Grüngelb an der Stelle von γ, und das ganze Roth ist ausgelöscht.

Um lösliche Kaliumverbindungen von anderen Metallverbindungen zu unterscheiden oder zu trennen, führt man sie in schwer lösliche Verbindungen über. Setzt man zu einer nicht verdünnten Lösung eines Kaliumsalzes Perchlorsäure oder eines ihrer löslichen Salze, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Kaliumperchlorat; Weinsäure oder ein lösliches Tartrat erzeugen in einer sauren Lösung einen ähnlichen, aus saurem Kaliumtartrat bestehenden Niederschlag; auf Zusatz von Platinchlorid entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6, der nur wenig in Wasser und in Weingeist unlöslich ist.

Kaliumperchlorat und Kaliumplatinchlorid benutzt man auch, um Kalium quantitativ zu bestimmen und von Natrium zu trennen, welche beide häufig zusammen vorkommen und leicht von anderen Metallen (mit Ausnahme der seltenen Alkalimetalle) getrennt werden können. Man versetzt, zur Ueberführung in das Platindoppelsalz, die gemischten Chloride mit einem Ueberschuss von Platinchlorid, dampft vorsichtig auf dem Wasserbade ein, wäscht den erkalteten Rückstand mit starkem Weingeist, der das überschüssige Platinchlorid und das Natriumplatinchlorid leicht löst, während das reine Kaliumsalz zurückbleibt und nach dem Trocknen gewogen wird.

Man kann auch das Gemisch der beiden Chloride wägen und sie dann durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfate überführen und dieselben wieder wägen. Hieraus lassen sich leicht die Mengen des Kaliums x und Natriums y berechnen, da wir die Verbindungsgewichte der einzelnen Salze kennen:

K	39,04	Na	22,99	K_2	78,08	Na_2	45,98
Cl	35,37	Cl	35,37	SO_4	95,82	SO_4	95,82
	74,41		58,36		173,90		141,80

Nennen wir das Gewicht der gemischten Chloride A und das der Sulfate B, so haben wir die Gleichungen:

$$A = \frac{74,41\,x}{39,94} + \frac{58,36\,y}{22,98}.$$

$$B = \frac{173,9\,x}{78,08} + \frac{141,8\,y}{45,98}.$$

Das **Atomgewicht** des Kaliums ist am genauesten von **Stas** bestimmt worden, welcher fand, dass im Mittel von acht Versuchen 100 Thle. Kalinmchlorat 60,846 Thle. Kaliumchlorid lieferten. Ferner

fällten im Mittel von 19 Versuchen 69,103 Thle. Kaliumchlorid 100 Thle. Silber aus seiner Lösung, während 100 Thle. Silbernitrat im Mittel von zehn Versuchen das Chlor in 43,876 Thln. Kaliumchlorid vollständig fällten. Als Mittelwerth aus diesen Versuchen leitet sich das Atomgewicht 39,04 ab, wenn das Atomgewicht des Chlors 35,37 und das des Sauerstoffs 15,96 ist.

Rubidium.

Rb = 85,2.

(51) Nachdem Kirchhoff und Bunsen durch ihre classischen Arbeiten über „die chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen“ [1]) gefunden hatten, dass die Lichtlinien, welche in den Spectren glühender Metalldämpfe auftreten, als die feinsten und sichersten Reagentien benutzt werden können, kamen sie zu der Ueberzeugung, dass diese Methode ganz besonders dazu geeignet sein müsse, um noch unbekannten Elementen, welche zu spärlich vorkommen oder anderen gegenüber zu wenig charakterisirt sind, nachzuspüren. Diese Voraussicht bewährte sich bei den ersten in dieser Richtung angestellten Versuchen; es gelang ihnen, noch zwei neue Alkalimetalle aufzufinden, deren Salze fast dieselben Reactionen wie die des Kaliums geben, und welche so spärlich vorkommen, dass Bunsen und Kirchhoff mehr als 44 000 kg Dürkheimer Soolwasser und 150 kg Lepidolith verarbeiten mussten, um nur wenige Gramm des für die Untersuchung nöthigen Materiales zu gewinnen.

Sie beschreiben die Entdeckung mit den folgenden Worten: „Bringt man einen Tropfen der Mutterlauge des Dürkheimer Mineralwassers in die Flamme des Spectralapparates, so erkennt man nur die charakteristischen Linien des Natriums, Kaliums, Lithiums, Calciums und Strontiums. Entfernt man nun nach bekannten Methoden Kalk, Strontian und Magnesia, und zieht die übrigen zuvor an Salpetersäure gebundenen Basen mit Alkohol aus, so erhält man, nach möglichst vollständiger Entfernung des Lithions durch kohlensaures Ammoniak, eine Mutterlauge, die im Spectralapparate die Linien des Natrons, Kalis und Lithions und ausser diesen noch zwei ausgezeichnete, einander sehr nahe liegende blaue Linien zeigt, von denen die eine fast mit der Linie Srδ zusammenfällt. Da kein einziger der bisher bekannten, einfachen Stoffe an der bezeichneten Stelle des Spectrums zwei solche Linien hervorbringt, so konnte die Existenz eines bisher unbekannt gebliebenen, der Alkaliengruppe angehörigen Elementes als erwiesen betrachtet werden.“

„Die Leichtigkeit, mit welcher der nur einige Tausendstel eines Milligrammes betragende, noch dazu mit Lithion-, Kali- und Natron-

[1]) Pogg. Ann. 110, 167 und 113, 337.



verbindungen gemischte Stoff an dem blauen Lichte seines glühenden Dampfes als ein neuer und einfacher erkannt werden konnte, wird es wohl gerechtfertigt erscheinen lassen, wenn wir für denselben den Namen Cäsium mit dem Symbol Cs vorschlagen, von *caesius*, welches bei den Alten vom Blau des heiteren Himmels gebraucht wird [1])."

„Behandelt man sächsischen Lepidolith nach einer der bekannten Methoden, durch welche die Alkalien von den übrigen Bestandtheilen getrennt für die Lösung erhalten werden, und fällt man eine solche Lösung durch Platinchlorid, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der, im Spectralapparate geprüft, nur die Kaliumlinien erkennen lässt. Wird dieser Niederschlag wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen und zwischendurch im Spectralapparate geprüft, so zeigen sich zwei neue prachtvolle violette Linien auf dem allmälig an Helligkeit abnehmenden Grunde des continuirlichen Kaliumspectrums zwischen der Strontiumlinie Srδ und der Kaliumlinie Kβ. Diese neuen Linien nehmen in dem Maasse, als die Extractionen fortgesetzt werden, an Intensität zu, indem sich allmälig noch eine Anzahl neuer in Roth, Gelb und Grün ihnen zugesellt. Keine dieser Linien gehört einem der bisher bekannten Elemente an. Unter denselben sind besonders zwei rothe dadurch merkwürdig, dass sie noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie A oder der mit dieser zusammenfallenden Linie Kα, also im alleräussersten Roth des Sonnenspectrums liegen. Wir schlagen daher für dieses Alkalimetall, mit Beziehung auf jene besonders merkwürdigen, dunkelrothen Spectrallinien, die Benennung Rubidium vor mit dem Symbol Rb, von *rubidus*, welches von den Alten für das dunkelste Roth gebraucht wird [2])."

Seitdem hat man gefunden, dass Rubidium eine sehr allgemeine Verbreitung hat, aber immer nur in kleinen Mengen vorkommt, und zwar immer mit Kalium und Natrium und meistens auch neben Lithium und Cäsium.

Rubidium und Cäsium sind enthalten im Stassfurter Carnallit, im Lepidolith, Leucit vom Vesuv, im Lithionglimmer, den Melaphyren von Kreuznach in der Pfalz, im Triphylin, Orthoklas u. s. w. Der Basalt von Annerod bei Giessen enthält Rubidium, aber kein Cäsium (Engelbach).

Der Lepidolith von Rozena in Mähren, in welchem Kirchhoff und Bunsen Rubidium entdeckten, hat folgende Zusammensetzung:

---

[1]) Bei Aul. Gell. Noctes Atticae II, p. 26, nach Nigilius Figulus: Nostris autem veteribus caesia dicta est, quae a Graecis γλαυκῶπις, ut Nigidius ait, de colore coeli quasi coelia. — [2]) Aul. Gellius, Noctes Atticae II, p. 26: Rubidus autem est rufus atrior et nigrore multo inustus.



Kieselsäure	50,32
Alaunerde	28,54
Eisenoxyd	0,73
Kalk	1,01
Magnesia.	0,51
Rubidiumoxyd	0,24
Cäsiumoxyd	Spur
Lithiumoxyd	0,70
Lithiumfluorid	0,99
Natriumfluorid	1,77
Kaliumfluorid	12,06
Wasser	3,12
	99,99

Rubidium und Cäsium kommen auch in vielen Soolquellen und nicht alkalischen, heissen Mineralwässern vor, wie in denen von Aussee und Ungemach, welche im Liter 1,3 mg Rubidiumchlorid und eine Spur Cäsiumchlorid enthalten (Bunsen), während im Wasser von Bourbonne-les-Bains vom ersteren 18,7 mg und vom letzteren 32,5 mg vorkommen. Ferner finden sich die beiden Metalle in den Quellen von Ems, Kissingen, Homburg, Baden-Baden, Nauheim, Kreuznach, Selters, Soden, Wildbad-Gastein, Wiesbaden, Vichy u. s. w. Auch im Seewasser kommen sie vor (Sonstadt), während die Borsäurefumarolen Toscanas und das Sodawasser von Villefranche nur Rubidium zu enthalten scheinen.

Im Pflanzenreich ist Rubidium auch weit verbreitet und findet sich in Seepflanzen, Runkelrüben, Tabak, Kaffee, Thee, Cacao, Coca, Raps, Buchen, Eichen, Reben u. s. w., die auf Melaphyr oder Basalt wachsen. Wie es scheint, kann es bei der Vegetation das Kalium nicht ersetzen; denn Lucanus fand, dass in Lösungen, die Rubidium- und keine Kaliumsalze enthalten, Klee und Hafer nicht wachsen.

(52) Zur Gewinnung von Rubidiumverbindungen benutzt man entweder den Rückstand, welcher bei der Verarbeitung von Lepidolith auf Lithiumsalze erhalten wird, oder die Salpetermutterlaugen, welche bei der Fabrikation von Salpeter aus dem Aschensalz der Rübenmelasse oder Carnallit gewonnen werden. Bunsen erhielt von O. Struve in Dresden Lepidolithrückstände, die gegen 20 Proc. Rubidiumchlorid enthielten, während im Aschensalz von Rübenmelasse gegen 0,2 Proc. sich finden.

Wenn man Lepidolithrückstände, welche neben Rubidiumchlorid die Chloride des Kaliums, Natriums, Lithiums und Spuren von denen des Cäsiums und Strontiums enthalten, zur Verfügung hat, so gewinnt man daraus reines Rubidium nach folgender Methode: Man löst 1 kg in 2,5 kg Wasser und fällt mit einer kalten Lösung von 30 g Platin in Königswasser. Der Niederschlag, welcher die Doppelchloride von Platin mit Kalium, Rubidium und Cäsium enthält, wird 25 Mal mit kleinen

Mengen von Wasser ausgekocht, so dass im Ganzen 1,5 kg des letzteren verbraucht werden. Die beim Auskochen erhaltenen Lösungen giesst man kochend in die vom ersten Niederschlage getrennte Flüssigkeit, wobei weitere Niederschläge von unreinem Rubidiumdoppelsalz erhalten werden, welche wie oben weiter behandelt werden. Sämmtliche ausgekochte Niederschläge werden dann vereinigt und wiederholt mit kochendem Wasser gewaschen, um die Kaliumverbindung, welche löslicher als die des Rubidiums und Cäsiums ist, möglichst zu entfernen. Der getrocknete Niederschlag wird dann im Wasserstoffstrome geglüht und das Gemisch von Platin und unreinem Rubidiumchlorid mit Wasser ausgezogen, die verdünnte, kochende Lösung wird wieder mit Platinchlorid gefällt, der Niederschlag mit Wasserstoff reducirt und diese Behandlungsweise wiederholt, bis das Spectroskop kein Kalium mehr erkennen lässt.

Das schliesslich erhaltene Rubidiumchlorid enthält nur noch eine kleine Menge von Cäsium, dessen Trennung später beschrieben werden wird. Zur Darstellung von Rubidium- und Cäsiumsalzen aus Lepidolith empfiehlt Lecoq de Boisbaudran folgendes Verfahren[1]): Das gepulverte Mineral wird in einem mit Blei ausgefütterten, gusseisernen Gefäss mit Flussspath und Schwefelsäure gelinde erwärmt, dann ausgelaugt und die Lösung mit Chlor oder Brom behandelt, um vorhandenes Eisen oder Mangan höher zu oxydiren. Darauf setzt man Kreide zu, um die Sesquioxyde zu fällen, filtrirt und setzt etwas Natriumsulfid zu, wodurch alle noch vorhandenen Metalle, mit Ausnahme der der Alkalien, gefällt werden; das Filtrat wird dann wie oben weiter verarbeitet. Man kann auch Kalium, Rubidium und Cäsium vermittelst ihrer Alaune trennen, welche man als Nebenproduct bei der Verarbeitung des Lepidoliths als Nebenproduct erhält. Indem man die Lösung abkühlt, scheidet sich zunächst Cäsium- und Rubidiumalaun aus, die in kalter Lösung von Kaliumalaun nicht löslich sind. Durch Wiederholung des Verfahrens beseitigt man letzteren gänzlich und trennt dann die zwei anderen ebenso, da Cäsiumalaun in einer concentrirten, kalten Lösung von Rubidiumalaun nicht löslich ist[2]) (s. § 56).

Um das Metall darzustellen, verfährt man ähnlich wie bei der Gewinnung von Kalium; man erhitzt verkohltes, weinsaures Rubidium in einer eisernen Retorte und condensirt die Dämpfe in Steinöl.

N. N. Beketow stellt das Rubidium aus dem Hydroxyd durch Einwirkung von Aluminium dar[3]):

$$4\,RbOH + Al_2 = Rb_2O\,.\,Al_2O_3 + Rb_2 + 2\,H_2.$$

Zur Darstellung wird die Mischung in einem mit Ableitungsrohr versehenen eisernen Cylinder bis zur hellen Rothgluth erhitzt und das überdestillirende Metall in Reservoiren aufgefangen. Zufolge des bei

[1]) Bull. Soc. chim. [2] 17, 551. — [2]) Setterberg, Ann. Chem. Pharm. 211, 100. — [3]) Dieses Verfahren lässt sich auch zur Darstellung von Kalium anwenden.



der Zersetzung auftretenden Wasserstoffs behält das Rubidium in dem Condensationsapparate seinen Metallglanz.

Beketow hat auch die Wärmetönung bei Einwirkung von Rubidiummetall auf Wasser bestimmt, dieselbe beträgt 96400 Cal. Rechnet man zu dieser Zahl die Bildungswärme des Wassers mit 68400 Cal., so ergiebt sich die Bildungswärme des Rubidiumhydroxydes, aus dem Metall, Sauerstoff und Wasserstoff zu 164800 Cal.

Das Rubidiummetall ist silberweiss, hat das specif. Gew. 1,52, ist bei — 10^0 noch weich wie Wachs, schmilzt bei 38,5^0, verdampft unter Rothgluth und bildet einen blauen Dampf, der einen Stich ins Grüne zeigt. Wie Kalium, so scheint es auch eine explosive Verbindung mit Kohlenoxyd zu bilden. Nach dem Cäsium ist es das stärkste elektropositive Element. An der Luft überzieht es sich augenblicklich mit einer blaugrauen Haut und entzündet sich in grösseren Stücken von selbst nach sehr kurzer Zeit. Auf Wasser geworfen, verbrennt es mit violetter Flamme.

Rubidiumhydroxyd, $RbOH$, gewinnt man durch genaues Ausfällen einer verdünnten Lösung des Sulfates mit reinem Barytwasser und Eindampfen der Lösung in einem silbernen Gefässe. Man erhält so eine grauweisse, spröde Masse, die kein deutlich krystallinisches Gefüge zeigt, unter Rothgluth schmilzt und mit dem Bunsen'schen Brenner erhitzt, leicht verdampft. Es ist leicht löslich in Wasser und gleicht fast vollkommen dem Aetzkali.

Salze des Rubidiums.

(53) Dieselben haben die grösste Aehnlichkeit mit denen des Kaliums und sind mit ihnen isomorph.

Rubidiumchlorid, $RbCl$. Das Metall verbrennt in Chlorgas mit lebhaftem Licht. Chlorrubidium krystallisirt in glasglänzenden Würfeln, welche bei Rothgluth schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 1^0 76,38 Thle. und bei 7^0 82,89 Thle.

H. L. Wheeler[1]) stellte eine Doppelhalogenverbindung des Rubidiums mit Silber dar, von der Zusammensetzung $2RbJ.AgJ$. Desgleichen Doppelhalogenverbindungen des Antimons mit Rubidium[2]) von verschiedenster Zusammensetzung. $RbCl.2SbCl_3 + H_2O$, glänzende, monokline Krystalle, welche sich an der Luft zersetzen. $RbCl.SbCl_3$, monokline Krystalle. $3RbBr.2SbBr_3$, rhomboëdrische Tetraëder, $3RbJ.2SbJ_3$, grosse, warzenförmige Krystalle.

H. L. Wells und H. L. Wheeler[3]) erhielten auch Trihalogenverbindungen, von welchen folgende erwähnt sein mögen: $RbJ.J_2$, $RbBr.BrJ$, $RbCl.BrJ$, $RbCl.ClJ$, $RbBr.Br_2$, $RbCl.Br_2$, $RbCl.ClBr$.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 2, 301. — [2]) Ibid. 5, 253. — [3]) Ibid. 1, 442.

Genannte Chemiker stellten ferner Pentahalogenverbindungen [1]) dar, u. a. das $RbCl.ClJ_3$.

Rubidiumchlorat, $RbClO_3$, erhält man durch Doppelzersetzung von Rubidiumsulfat mit Baryumchlorat. Es bildet kleine Säulen, die wie Kaliumchlorat schmecken und von denen sich bei 4,7° 2,8 Thle. und bei 19° 5,1 Thle. in 100 Thln. Wasser lösen (Reissig).

Rubidiumperchlorat, $RbClO_4$, ist ein sandiges Pulver, das aus mikroskopischen, glänzenden, rhombischen Krystallen besteht. Es zerfällt schon bei schwacher Gluth in Sauerstoff und Rubidiumchlorid. 100 Thle. Wasser lösen bei 21,3° 1,085 Thle. des Salzes (Longuinine [2]).

Normales Rubidiumsulfat, Rb_2SO_4, bildet grosse, glasglänzende, rhombische Krystalle, welche wie Kaliumsulfat schmecken. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 42,4 Thle. (Bunsen).

Rubidiumnitrat, $RbNO_3$, krystallisirt in Nadeln oder Säulen und ist sehr leicht in Wasser löslich. 100 Thle. lösen bei 0° 20,1 Thle. und bei 10° 435 Thle. des Salzes, welches sich von Salpeter dadurch unterscheidet, dass es sich leicht in concentrirter Salpetersäure löst.

Rubidiumcarbonat, Rb_2CO_3. Das normale Salz erhält man durch Zersetzung des Sulfates mit Barytwasser und Eindampfen des Filtrates mit kohlensaurem Ammonium. Es ist ein sehr zerfliessliches, undeutlich krystallinisches Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Verdampft man seine mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung über Schwefelsäure, so erhält man glasglänzende Säulen des sauren Salzes, $HRbCO_3$, die kühlend schmecken und leicht löslich in Wasser sind.

Erkennung und Bestimmung des Rubidiums.

Die Verbindungen des Rubidiums färben die Flamme etwas mehr röthlich als die des Kaliums. Das Spectrum dieser Flamme ist schon oben beschrieben worden; die Spectralreaction ist so empfindlich, dass man damit noch 0,0002 mg des Chlorides nachweisen kann. Um Rubidium von Kalium quantitativ zu trennen, fällt man die Chloride mit Platinchlorid, reducirt den Niederschlag durch Glühen mit Wasserstoff, fällt die so wieder erhaltenen Chloride nochmals mit Platinchlorid und kocht den Niederschlag so lange mit kleinen Mengen von Wasser aus, bis die Lösungen hellgelb erscheinen. Die vereinigten Auskochungen setzen beim Eindampfen und Erkalten von Neuem einen Niederschlag ab, der wie der erste behandelt wird. Das Platindoppelsalz, das beim Eindampfen der Lösung zum dritten Male niederfällt, wird ebenso behandelt, bis die Niederschläge sich beim Auskochen mit wenig Wasser

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 255. — [2]) Ueber Jodate des Rubidiums (und Cäsiums) vergl. H. L. Wheeler, Zeitschr. f. anorg. Chemie 2, 437.



vollständig lösen. Die vereinigten Niederschläge werden dann mit Wasserstoff reducirt, das Rubidiumchlorid mit Wasser ausgezogen, eingedampft und der Rückstand gewogen.

Das Atomgewicht bestimmten Bunsen und später Godeffroy durch Fällen des reinen Chlorides mit Silbernitrat. Sie fanden im Mittel gut stimmender Analysen 85,2, und Grandeau erhielt bei der Analyse des Sulfates ein damit übereinstimmendes Resultat.

Cäsium.

Cs = 132,5.

(54) Dieses Metall ist nicht nur deshalb merkwürdig, weil es das erste durch die Spectralanalyse entdeckte Element ist, sondern auch, weil es schon vorher in den Händen des Chemikers war, aber mit Kalium verwechselt wurde. Auf der Insel Elba findet sich nämlich ein seltenes Mineral, welches Pollux genannt wird, und das von Plattner 1846 mit folgenden Resultaten analysirt wurde [1]):

Kieselsäure	46,20
Alaunerde	16,39
Eisenoxyd	0,86
Kali	16,51
Natron	10,47
Wasser	2,32
	92,75

Plattner, welcher ein sehr sorgfältiger Analytiker war, vermochte nicht, sich Rechenschaft darüber zu geben, warum seine Analyse nicht auf 100 Thle. stimmte, da er ausser den aufgeführten Verbindungen keine andere nachweisen konnte. Das Räthsel wurde erst nach der Entdeckung des Cäsiums gelöst; 1864 analysirte Pisani eine andere Probe des Minerales und fand, dass es kein Kalium, sondern Cäsium enthält; seine Analyse führte zu folgendem Ergebniss [2]):

Kieselsäure	44,03
Alaunerde	15,97
Eisenoxyd	0,68
Kalk	0,68
Cäsiumoxyd	34,07
Natron	3,88
Wasser	2,40
	101,71

Rechnet man nun Plattner's vermeintliches Kali, das er als Platindoppelsalz bestimmte, für Cäsiumoxyd um, so findet man 35,69 Proc.,

[1]) Pogg. Ann. 69, 443. — [2]) Compt. rend. 60, 714.

und für das Natron, welches er nicht direct bestimmte, sondern durch den Unterschied zwischen dem Gewichte des Kaliumchlorides und dem der gemischten Chloride ergiebt sich dann 1,72 Proc., welche Zahlen mit Pisani's Resultaten genügend stimmen, wenn man bedenkt, dass Plattner nur eine sehr geringe Menge von Pollux zur Verfügung hatte. Beide Analysen ergeben dann für das Mineral die Formel $10\,SiO_2 + 5\,(Cs_2O, Na_2O, CaO) + 2\,(Al_2O_3, Fe_2O_3) + 2\,H_2O$.

Wie schon unter Rubidium erwähnt worden ist, kommt Cäsium gewöhnlich mit diesem und anderen Alkalimetallen zusammen vor. Nur Cäsium und kein Rubidium wurde im Mineralwasser von Frankenhausen und von Monte latino in Toscana, sowie in der heissen, lithiumreichen Quelle von Wheal Clifford nachgewiesen; letztere enthält in einem Liter 1,71 mg Cäsiumchlorid (Yorke). Eigenthümlich ist, dass die Pflanzen keine Cäsiumverbindungen aus dem Boden aufnehmen, und letztere bei Abwesenheit von Kaliumsalzen giftig auf die Vegetation wirken (Lucanus).

Cäsium lässt sich nicht wie die anderen Alkalimetalle darstellen. Als Bunsen den galvanischen Strom durch geschmolzenes Cäsiumchlorid leitete, bildeten sich am negativen Pole Metallkügelchen, welche aufstiegen und mit glänzender Flamme verbrannten. Bei Gegenwart von Quecksilber bildete sich ein Amalgam, welches sich dem Rubidiumamalgam gegenüber elektropositiv verhielt und Cäsium folglich der elektropositivste aller bekannten Körper ist.

Setterberg fand dann, dass, wenn man ein geschmolzenes Gemisch von Cäsiumcyanid und Baryumcyanid der Elektrolyse unterwirft, sich das Metall, wenn auch nicht in erheblicher Menge, bildet.

Cäsium ist silberweiss, sehr weich, entzündet sich rasch an der Luft, schmilzt bei 26,5° und hat bei 15° das specif. Gew. 1,88 [1]).

Cäsiumhydroxyd, CsOH, wird wie Rubidiumhydroxyd erhalten und gleicht demselben in jeder Beziehung.

Salze des Cäsiums.

(55) Dieselben sind isomorph mit den Salzen des Kaliums und Rubidiums und färben die Flamme noch röthlicher als die des letzteren Metalles. Das Cäsiumplatinchlorid, Cs_2PtCl_6, ist noch schwieriger in Wasser löslich, als das entsprechende Rubidiumsalz.

Cäsiumchlorid, CsCl, krystallisirt in kleinen, undeutlichen Würfeln, welche bei dunkler Rothgluth schmelzen und sich noch leichter als Kaliumchlorid verflüchtigen. Es ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an feuchter Luft [2]).

---

1) Ann. Chem. Pharm. 211, 100. — 2) Ueber Doppelhalogenverbindungen des Silbers mit Cäsium vergl. Wheeler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 301. Ueber Trihalogenverbindungen: H. L. Wells und Penfield, ibid. 1, 85.



Normales Cäsiumsulfat, Cs_2SO_4, bildet kurze, harte Säulen, die nicht in Weingeist, aber leicht in Wasser löslich sind. Das saure Salz, $HCsSO_4$, krystallisirt in rhombischen Prismen.

Cäsiumnitrat, $CsNO_3$, krystallisirt in kleinen, glasglänzenden Prismen, welche kühlend wie Salpeter schmecken und nur wenig in Weingeist löslich sind. 100 Thle. Wasser lösen bei 3,2° 10,58 Thle.

Normales Cäsiumcarbonat, Cs_2CO_3, scheidet sich aus der zum Syrup eingeengten, wässerigen Lösung in undeutlichen, wasserhaltigen und zerfliesslichen Krystallen aus, die beim Erhitzen schmelzen und das wasserfreie Salz als sandige Masse zurücklassen. Es ist in absolutem Weingeist löslich; 100 Thle. lösen bei 19° 11,1 Thle. und beim Sieden 20,1 Thle. des wasserfreien Salzes. Das saure Salz, $HCsCO_3$, krystallisirt aus Wasser in grossen, luftbeständigen Säulen.

Erkennung und Bestimmung des Cäsiums.

(56) Das Spectrum des Cäsiums enthält ausser den beiden glänzenden blauen Linien, durch die es zuerst erkannt wurde, verschiedene andere, die wenig charakteristisch sind. Um es von Rubidium zu trennen, kann man die Löslichkeit des normalen Carbonates in absolutem Alkohol benutzen (Bunsen), oder man verwandelt die Carbonate in die sauren, weinsauren Salze, dampft die Lösung bei 100° bis beinahe zur Sättigung ein und lässt erkalten. Das auskrystallisirende Rubidiumsalz kann durch dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden. Die Mutterlauge der ersten Krystallisation wird auf die Hälfte eingeengt, das beim Erkalten sich ausscheidende Gemisch von Rubidium- und Cäsiumsalz getrennt, die Mutterlauge noch dreimal in derselben Weise behandelt und dann zum Krystallisiren hingestellt, worauf sich beim Abdampfen saures weinsaures Cäsium ausscheidet (Allen).

Da die sauren, weinsauren Salze der beiden Metalle luftbeständig sind, das neutrale Cäsiumnitrat dagegen sehr zerfliesslich ist, so kann man sie auch dadurch trennen, dass man in einem Gemisch den Gehalt an Rubidium bestimmt und es dann in die Carbonate überführt, zu deren Lösung man etwas mehr Weinsäure setzt, als nöthig ist, um das Rubidium in das saure und das Cäsium in das normale Salz zu ver-

---

Ueber Cäsium(Rubidium-)Chloraurate und Bromaurate: H. L. Wells und Wheeler, loc. cit. 2, 304. Ueber Cäsium-Mercuri-Halogenide: Wells und Penfield, Zeitschr. f. anorg. Chemie 2, 402, 420. Ueber Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide: Wells, ibid. 3, 195. Ueber Doppelhalogenide von Arsen mit Cäsium und Rubidium: Wheeler, ibid. 4, 451. Ueber Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Cadmium: Wells und Walden, ibid. 5, 266. Ueber Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Zink, sowie Cäsium und Magnesium: Wells und Campbell, ibid. 5, 273. Ueber Cäsium-Kupferchloride: Wells und Dupre, ibid. 5, 300.

wandeln. Die Lösung wird dann zur Trockne verdampft und der Rückstand auf einem Filter an feuchter Luft stehen gelassen, wobei das normale Cäsiumsalz abtropft und saures Rubidiumtartrat zurückbleibt (Bunsen).

Eine andere sehr gute Trennungsmethode beruht auf der sehr verschiedenen Löslichkeit der Alaune des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums. Nach Redtenbacher lösen 100 Thle. Wasser bei 17°:

$K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ 13,50 — $Rb_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ 2,27

$Cs_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ 0,619.

Durch eine methodische, fractionirte Krystallisation kann man auf diese Weise leicht die folgenden Präparate erhalten[1]:

Reines Cäsiumalaun,
Cäsiumalaun mit einer Spur von Rubidium,
Rubidiumalaun mit einer Spur von Cäsium,
Reinen Rubidiumalaun,
Rubidiumalaun mit einer Spur von Kalium,
Kaliumalaun mit einer Spur von Rubidium.

Noch besser trennt man sie nach Setterberg's Methode (§ 52, Anm. 2).

Aus den reinen Alaunen fällt man die Alaunerde mit Ammoniak und glüht den eingedampften Rückstand, wobei die Sulfate zurückbleiben, die man leicht in die Carbonate, Chloride oder andere Salze überführen kann.

Vermischt man eine Lösung der Chloride der fünf Alkalimetalle mit starker Salzsäure und Zinnchlorid, so fällt das Doppelsalz, Cs_2SnCl_6, fast vollständig rein nieder (Sharples). Statt des Zinnchlorides kann man auch Antimontrichlorid anwenden, welches man in concentrirter Salzsäure löst und mit einer Lösung der Alkalichloride in Salzsäure mischt; der weisse Niederschlag hat die Zusammensetzung $SbCl_3 + 6CsCl$[2]). Aus diesen Niederschlägen lässt sich das Zinn oder Antimon durch Schwefelwasserstoff leicht entfernen und beim Abdampfen der Filtrate bleibt reines Cäsiumchlorid zurück.

Um in einem Gemisch der Chloride des Rubidiums und Cäsiums beide quantitativ zu bestimmen, verfuhr Bunsen auf folgende Weise. Die Chloride, welche 1,0348 wogen, wurden mit Silbernitrat gefällt, und so 1,1404 Silberchlorid erhalten. Bezeichnet man mit A das Gemenge von x Rubidiumchlorid und y Cäsiumchlorid und mit B das des Silberchlorides, so erhält man folgende Gleichungen:

$$x = 3{,}50963\,B - 3{,}16906\,A,$$
$$y = 4{,}16906\,A - 3{,}50963\,B,$$

[1]) Godeffroy, Liebig's Ann. 181, 176. — [2]) Godeffroy, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 9.

und hieraus in 100 Thln. des Gemisches:

$$x = 69{,}87$$
$$y = 30{,}13$$
$$100{,}00$$

Das Atomgewicht des Cäsiums, aus der Analyse des Chlorides durch Ueberführung in Silberchlorid bestimmt, ist nach Johnson und Allen, sowie Bunsen 132,7 und nach Godeffroy 132,3.

Natrium.

Na = 22,99.

(57) Im alten Testament wird unter dem Namen *neter* ein Körper erwähnt, der zum Reinigen benutzt wurde und womit Salomo die Substanz bezeichnete, welche mit Essig aufbraust. Dieselbe, deren Namen Luther ins Deutsche mit Kreide übersetzte, war wohl nichts Anderes als kohlensaures Natron, welches ausführlicher von griechischen Schriftstellern als *νίτρον* und von lateinischen als *nitrum* beschrieben wird.

Diese letzteren Namen wurden später dem Salpeter gegeben; aber es kann kein Zweifel darüber sein, dass man damit ursprünglich das in dem Natron Aegyptens vorkommende kohlensaure Natron bezeichnete, welches auch *flos salis* genannt wurde, und von dem Dioskorides sagt, dass es sich fettig anfühle, während Plinius angiebt, es werde allein oder mit Oel verbunden in den Badeanstalten und zum Vertilgen von Haaren benutzt, erhöhe die grüne Farbe der Gemüse und diene zur Glasbereitung.

Dass *nitrum* gleichbedeutend mit Soda und Alkali war, ergiebt sich aus dem früher Erwähnten, wo angegeben wurde, wie zuerst die beiden fixen Alkalien unterschieden wurden. Der Ausdruck Natron kam in allgemeine Aufnahme im 15. Jahrhundert, um es von Nitrum zu unterscheiden, womit man dann den Salpeter bezeichnete.

Das Natrium wurde von H. Davy zu derselben Zeit wie das Kalium entdeckt[1]). Seine Verbindungen kommen in reichlicher Menge und sehr allgemein verbreitet vor. Am häufigsten findet sich Natriumchlorid oder Kochsalz, welches in mächtigen Lagern in verschiedenen geologischen Formationen vorkommt und im Seewasser, verschiedenen Salzseen, in Salzquellen und anderen Mineralwässern in Lösung enthalten ist. Natriumnitrat oder Chilisalpeter kommt in mächtigen Lagern in Südperu und Bolivia vor. Das Carbonat und Sulfat sind in vielen Mineralwässern und einigen Salzseen enthalten und scheiden sich aus ihnen beim Austrocknen ab. Natriumsilicat ist ein Bestandtheil vieler Mineralien, wie Nephelin, Sodalith, Albit, Andesin, Labra-

[1]) Phil. Trans. 1808, S. 5 und 21.



dorit u. s. w., in denen es in grösserer Menge vorkommt; aber es existirt wohl kein Silicat, das nicht, wenn auch nur Spuren von Natrium enthielte.

Auch im Pflanzenreich ist es sehr verbreitet; doch kommt es gewöhnlich in Landpflanzen in kleinerer Menge als Kalium vor und ist nicht wie dieses in bestimmten Organen angehäuft. In der Asche findet es sich gewöhnlich in Verbindung mit den Phosphaten der Erdalkalimetalle in unlöslichem Zustande, weshalb seine Anwesenheit früher häufig übersehen wurde. Pflanzen, welche in der Nähe von Salinen und am Seestrande wachsen, sowie die Seegewächse sind gewöhnlich reich an Natriumverbindungen und enthalten das Sulfat, Jodid, Chlorid und organische Salze.

Duhamel und Cadet, welche 1736 den Unterschied zwischen Kali und Natron bestimmt nachwiesen, zeigten, dass, wenn *Salsola Soda*, eine Strandpflanze, deren Asche reich an Natron ist, ins Binnenland verpflanzt wird, sie im ersten Jahre ebenfalls eine Asche liefert, in welcher Natronverbindungen vorherrschen; mit den folgenden Jahren steigt aber der Kaligehalt und endlich verschwindet das Natron fast vollständig. Umgekehrt werden Culturpflanzen, wenn man sie am Meeresufer baut, allmälig sehr natronreich und kaliarm (Corrзгwinder). Natriumverbindungen finden sich auch in allen Theilen des Thierkörpers, namentlich den Flüssigkeiten, welche das Chlorid, Carbonat und Phosphat enthalten.

(58) Das Natrium kann, ähnlich wie das Kalium, durch Elektrolyse seines Hydroxydes erhalten werden; nach Davy erfolgt die Zersetzung schwieriger als bei Aetzkali.

Bald nach Davy's Entdeckung zeigten Gay-Lussac und Thénard, dass es sich auch durch Erhitzen von Aetznatron mit Eisen erhalten lässt, und Brunner stellte es zuerst dar, indem er ein inniges Gemisch von Natriumcarbonat und Kohle in Quecksilberflaschen erhitzte. Auf die letztere Weise ist es im Grossen gewonnen worden; seine Fabrikation ist leichter und einfacher als die des Kaliums, da es sich nicht wie das letztere mit Kohlenoxyd zu einer explosiven Verbindung vereinigt [1]). Man benutzt zu seiner Darstellung ein inniges Gemisch von 30 kg reiner, calcinirter Soda, 13 kg magerer Steinkohlen und 5 kg Kreide, welches in eisernen Röhren erhitzt wird, die 1,2 m lang sind, 0,14 m lichte Weite und eine Wandstärke von 0,01 m haben; sie sind auf beiden Seiten mit Deckeln verschlossen, von denen der eine mit einer eisernen Röhre verbunden ist, welche die Producte in die Vorlage führt, deren Einrichtung dieselbe ist, wie die zur Aufsammlung des Kaliums benutzte. Die Retorten, welche zum Schutze gegen das Feuer lutirt und in Thonröhren geschoben werden, erhitzt man in einem gut

[1]) Deville, Ann. chim. phys. [3] 43, 5.



ziehenden Ofen zur Weissgluth; das sich bildende Kohlenoxyd reisst die Dämpfe des Natriums mit sich fort, welches sich in der Vorlage verdichtet und von da in ein eisernes, Steinöl enthaltendes Gefäss tropft (Fig. 8), während das entweichende und noch mit Dämpfen des Metalles beladene Kohlenoxyd mit gelber Flamme verbrennt. Gewöhnlich erhitzt man mehrere Retorten in demselben Ofen, und sowie eine erschöpft ist, ersetzt man sie durch eine frisch beladene, oder man nimmt den hinteren Deckel weg, kratzt den Rückstand heraus und bringt eine frische Füllung hinein. Die Ausbeute an Natrium ist nicht mehr als ein Drittel der theoretischen Menge, da ein Theil des Carbonates sich der Reduction entzieht und ein Theil des reducirten Metalles verbrennt.



Fig. 8.



Castner (D. R.-P. Nr. 40415) stellt Natrium nach einem anderen Verfahren dar. Er mischt das bei der Destillation des Steinkohlentheers zurückbleibende „Pech“ mit fein vertheiltem, durch Reduction gewonnenem Eisen und verkokt es, wobei sich ein Eisencarbid bildet, welches fein gemahlen und mit Aetznatron gemischt in Stahltiegeln 30 Minuten stark erhitzt wird, wobei sich reichlich Wasserstoff entwickelt. Man bringt dann drei der noch heissen Tiegel in einen eigenthümlichen Destillationsofen, eine Art Retorte, welche mit Gas erhitzt wird; es entwickelt sich dabei wieder Wasserstoff und etwas Kohlenoxyd, in deren Strom das Natrium überdestillirt. In ähnlicher Weise stellt er Kalium dar [1]).

[1]) Mactear, Journ. Chem. Ind. 6, 174.

Netto (D. R.-P. Nr. 45105) bewirkt die Reduction des Aetznatrons mittelst Kohle. Die Reduction verläuft zuerst im Sinne der Gleichung:

$$NaOH + C = Na + H + CO.$$

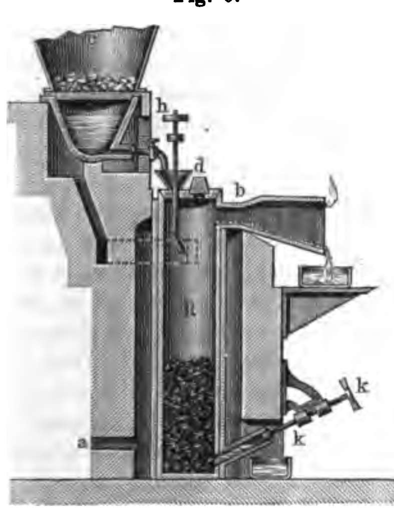
Im weiteren Verlaufe entsteht indess neben Kohlenoxyd auch Kohlendioxyd, so dass folgende Nebenreaction eintritt:

$$4\,NaOH + 2\,C = Na_2CO_3 + Na_2 + 4\,H + CO.$$

Die Reduction des entstandenen Carbonates zu Metall erfordert nun eine bis zur Weissgluth gesteigerte Temperatur, so dass es zweckmässiger ist, das kohlensaure Natrium in dem Maasse, wie dasselbe entsteht, ausfliessen zu lassen. Der von Netto construirte Ofen ist in Fig. 9 abgebildet.

Die mit einem Thonmantel geschützte Retorte *R* wird entweder durch Koks- oder Gasfeuerung zur Rothgluth erhitzt; die Feuergase treten bei *a* ein und bei *b* aus. In dem Gefässe *c* befindet sich das Aetznatron, welches durch die Feuergase geschmolzen wird. Nachdem die Retorte bis zur Hälfte mit kleinen Stücken Holzkohle gefüllt ist, wird letztere bis zur Rothgluth erhitzt und das gegeschmolzene Aetznatron lässt man durch Oeffnen des Hahnes *h* auf die glühende Kohle auftropfen. Es beginnt sofort die Reduction; der Natriumdampf entweicht durch *b* und condensirt sich in *i*; das abtropfende Metall wird in einem mit Oel gefüllten Behälter gesammelt. Um das am Boden der Retorte angesammelte geschmolzene kohlensaure Natrium zu entfernen, wird das Ventil *k* geöffnet.

Fig. 9.



Zur Darstellung von 1 t Natrium sind erforderlich:

10 t Aetznatron,
12 t Koks für Heizung,
1,5 t Kohle zur Reduction.

In jeder Retorte können täglich circa 40 kg Natrium dargestellt werden.

Die elektrolytische Darstellung von Natrium ist von Grabau (D. R.-P. Nr. 41494, 51898, 56230) in grösserem Maassstabe durchgeführt worden. Bei der elektrolytischen Zerlegung von Kochsalz

stellte sich der Uebelstand heraus, dass das frei werdende Natrium sich mit dem Ueberschuss von Chlornatrium zu einem Subchlorid vereinigte, welches an der Oberfläche der Schmelze zum Theil wieder oxydirt und zum Theil durch das vorhandene Chlor in Chlornatrium übergeführt wurde. Grabau hat nun einen besonderen Apparat construirt, welcher diese Schwierigkeiten beseitigt. Bei Anwendung von reinem Kochsalz ist die Ausbeute an Natrium eine schlechte, dieselbe lässt sich indess durch Zusatz anderer Chloride (KCl, $SrCl_2$, $BaCl_2$) erhöhen. Eine geeignete Mischung ist die aus 3 Mol. $NaCl$, 3 Mol. KCl und 2 Mol. $SrCl_2$ bestehende.

Das auf beschriebene Art erhaltene Metall ist fast für alle Zwecke rein genug; man giesst es in quadratische Stangen, welche etwa 2,5 cm dick und 0,3 m lang sind; dieselben können in verschlossenen, trockenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie sich bald mit einer Oxydschicht überziehen, welche die weitere Oxydation des Metalles verhindert. Noch besser überzieht man sie mit geschmolzenem Paraffin; kleinere Mengen bewahrt man am besten wie Kalium unter rectificirtem Steinöl auf. Um es mit metallisch glänzender Oberfläche zu erhalten, bringt man es erst in starken Weingeist, dann rasch in reinen Petroleumäther, in welcher Lösung es sich unverändert hält (Böttger).

(59) Das Natrium ist ein silberweisses Metall, welches man in Krystallen erhält, wenn man eine grössere Menge, etwa 100 g, in einer mit Wasserstoff gefüllten Glasröhre schmilzt, welche an einer Stelle etwas verengt und mit einem Stückchen Drahtnetz abgesperrt ist, durch welches man das geschmolzene Metall laufen lässt, um alles Oxyd zurückzuhalten; es wird dann wieder geschmolzen, zum Theil lässt man es erstarren, und entfernt den noch flüssigen Theil durch plötzliches Drehen der Röhre. Man erhält es so in gestreiften, spitzen Pyramiden, welche dem quadratischen System anzugehören scheinen [1]). Sein specifisches Gewicht ist 0,9735 bei 13,5° [2]).

Es ist ein sehr weiches Metall, wird aber bei —20° ziemlich hart; bei 0° ist es sehr dehnbar; bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich wie Wachs kneten und bei 95,6° schmilzt es zu einer wie Quecksilber aussehenden Flüssigkeit (Bunsen). Natrium siedet zwischen 861 bis 954° [3]) und bildet einen Dampf, der in dünnen Schichten farblos erscheint, aber in dicken Schichten eine eigenthümliche Purpurfarbe zeigt (Roscoe und Schuster). In flüssigem, wasserfreiem Ammoniak löst es sich zu einer blauen Flüssigkeit, die beim Verdampfen der Lösung das unveränderte Metall zurücklässt (Seeley). Nach Cäsium, Rubidium und Kalium ist es das stärkste elektropositive Metall

---

[1]) Long, Journ. chem. Soc. 13, 123. — [2]) Baumhauer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 655. — [3]) Carnelley u. Williams, Journ. chem. Soc. 35, 565.



(Bunsen). Sein Strich auf Papier ist bläulichgrau und leuchtet im Dunkeln, sowie auch frische Schnittflächen, mit grünlichem Licht.

An feuchter Luft oxydirt es sich rasch, aber doch weniger schnell als Kalium. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit glänzend gelbem Licht, und auf Wasser geworfen schwimmt es lebhaft herum und schmilzt, wobei nicht so viel Wärme entwickelt wird, dass der frei werdende Wasserstoff sich entzündet; es leuchtet dabei im Dunkeln. Durch absolut trockenen Sauerstoff wird das Natrium nicht angegriffen, so dass das Metall in dieser Atmosphäre destillirt werden kann (W. Holt und W. E. Lims).

Auf erwärmtes Wasser geworfen, tritt Entzündung ein; dasselbe findet auch statt, wenn man das Metall auf mit Stärkekleister verdicktes Wasser wirft oder auf mit Wasser benetztes Filtrirpapier bringt, da es dann, in der Bewegung gehemmt, sich nicht abkühlen kann und so viel Wärme entwickelt, dass der Wasserstoff sich entzündet.

Das Natrium findet vielfache Verwendung; man benutzt es zur Darstellung des Siliciums, Magnesiums, Aluminiums und anderer Metalle. Natriumamalgam gebraucht man bei der Gewinnung von Gold und Silber; es dient auch, ebenso wie das Metall, als Reductionsmittel bei chemischen Arbeiten.

Sein Preis war bis jetzt etwa 8 Mk. pro Kilogramm; Castner giebt an, er könne es für weniger als 1 Mk. darstellen, da seine Apparate nur wenig angegriffen werden, und er das Eisen, sowie das nicht reducirte Natron leicht wieder gewinnt.

Mactear berechnet die Herstellungskosten des Natriums nach dem Verfahren von Castner zu rund 2 Mk.

Mit Kalium bildet es eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Legirung, die wie Quecksilber aussieht; diese Legirung, welche auf 10 Thle. Natrium 16 Thle. Kalium enthält, wird bei 8° breiartig und bei niedrigerer Temperatur fest; bei mehr Kalium bleibt sie noch bei 0° flüssig. Man erhält diese Legirung nicht nur, wenn man beide Metalle unter Steinöl zusammenschmilzt, sondern auch, wenn man Natrium in geschmolzenes, essigsaures Kali einträgt, wobei sich unter heftiger Gasentwickelung die flüssige Legirung bildet (Wanklyn).

A. Joannis versuchte verschiedene Legirungen von Kalium und Natrium herzustellen. Die thermochemische Prüfung derselben ergab, dass nur eine von bestimmter Zusammensetzung existirt, nämlich: NaK_2.

Natrium und Wasserstoff.

Natriumhydrogenid, Na_4H_2.

(60) Wenn man Wasserstoff unter dem gewöhnlichen Druck über auf 300 bis 400° erhitztes Natrium leitet, so absorbirt ein Raumtheil des Metalles 237 Raumtheile des Gases, während obige Formel

238 Raumtheile verlangt. Die Verbindung ist silberweiss, metallisch glänzend, hat das specif. Gew. 0,959, ist bei gewöhnlicher Temperatur weich und schmilzt leichter als Natrium. In Wasserstoff kann es ohne Zersetzung stark erhitzt werden, erhitzt man es aber im Vacuum, so fängt es bei 330° an, sich zu zersetzen, und aller Wasserstoff entweicht, wenn man das Gefäss mit einer Sprengel'schen Luftpumpe evacuirt [1]).

Wie das entsprechende Kaliumhydrogenid, so ist auch dieser Körper als eine Verbindung von Hydrogenium mit dem Metall zu betrachten.

Oxyde des Natriums.

(61) Das Natrium bildet ein stark basisches Monoxyd, Na_2O, und ein Peroxyd, Na_2O_2. An reiner, trockener Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; erhitzt man es hingegen, so entzündet es sich und verbrennt mit glänzendem Licht zu einem Gemisch der beiden Oxyde.

Natriummonoxyd, Na_2O, entsteht nicht, analog dem Kaliumoxyd, durch Erhitzen von Natrium mit dem Hydroxyd, wohl aber beim Verbrennen des Metalles in einem Gemisch von Sauerstoff und Luft, wobei sich auch das Dioxyd bildet, welches man durch Glühen des Productes mit Natrium entfernt [2]); es ist eine graue Masse, die einen muscheligen Bruch hat, bei Rothgluth schmilzt und sich nur schwierig verflüchtigt (Davy). Sein specifisches Gewicht ist 2,805; mit Wasser zusammengebracht, verbindet es sich damit unter heftiger Erhitzung zu Natriumhydroxyd. Von Wasserstoff wird es schwieriger als Kaliumoxyd zu Metall reducirt, da dabei nur 2105 Wärmeeinheiten frei werden (Beketow, s. § 22).

Natriumhydroxyd oder Aetznatron, NaOH, entsteht, wenn man Natrium mit Wasser zusammenbringt; das Metall schwimmt unter Zischen umher und zuletzt bleibt ein glühender Tropfen von Hydroxyd, der sich plötzlich unter Explosion auflöst. Um es auf diese Weise gefahrlos darzustellen, bringt man in eine grosse Silberschale, die in kaltem, fliessendem Wasser steht, einen Tropfen Wasser, legt darauf ein Stück reines Natrium und wenn die Einwirkung vorbei ist, trägt man unter Bewegung der Schale abwechselnd Natrium und Wassertropfen ein, bis man eine genügende Menge erhalten hat; der dickflüssige Rückstand wird bei Rothgluth geschmolzen und in Stangen gegossen [3]). Das so erhaltene Natriumhydroxyd ist chemisch rein und ist für analytische Zwecke vorzüglich verwendbar.

---

[1]) Troost u. Hautefeuille, Ann. chim. phys. [5] 2, 273. — [2]) Beketow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 856; 16, 1854. — [3]) Jahresb. d. techn. Chem. 1867, S. 6 u. 1868, S. 3.

Ein billigeres, unreines Präparat erhält man, wenn man zu einer kochenden Lösung von 3 Thln. krystallisirtem Natriumcarbonat allmälig den durch Löschen von Aetzkalk mit 3 Thln. Wasser erhaltenen Brei einträgt, dann noch einige Zeit kocht und hierauf wie bei der Darstellung von Aetzkali verfährt.

E. Solvay liess sich ein Verfahren zur Darstellung von Aetznatron patentiren, welches auf Zersetzung von Natriumcarbonat oder Hydrocarbonat mittelst Eisenoxyd basirt. Da im sogenannten Ammoniakprocesse Natriumhydrocarbonat resultirt, so wird dasselbe durch gelindes Erwärmen zunächst in normales Carbonat übergeführt und dies, mit Eisenoxyd gemengt, in geschlossenen Oefen stark erhitzt [1]).

In neuerer Zeit wird das Aetznatron (vorzugsweise zur Darstellung von Soda) durch Elektrolyse einer wässerigen Kochsalzlösung vielfach dargestellt. Als Anode dient der gegen Chlor widerstandsfähige Retortengraphit und als Kathode Eisen. Enthält die Zersetzungszelle im Kathodenraume Wasser und im Anodenraume Kochsalzlösung, so geht das sich bildende Natriumhydroxyd durch die poröse Scheidewand in den Kathodenraum über [2]).

Reines Natriumhydroxyd ist eine weisse, spröde Masse mit faserigem Gefüge, die das specif. Gew. 2,13 hat (Filhol); es schmilzt bei angehender Rothgluth zu einer klaren Flüssigkeit, verflüchtigt sich bei dem Schmelzpunkte des Gusseisens unter Zersetzung in seine Elemente (Deville [3]). An der Luft zieht es rasch Wasser und Kohlendioxyd an; es ist so ätzend wie Aetzkali und schmeckt wie dieses. Kühlt man seine concentrirte, wässerige Lösung stark ab, so scheidet sich das Hydrat $2\,NaOH + 7\,H_2O$ in durchsichtigen, dicken Säulen oder Tafeln aus, welche bei 6^0 schmelzen und eine Lösung von 1,405 specif. Gew. liefern; bewahrt man sie über Schwefelsäure auf, so verlieren sie 4 Mol. Wasser.

Erwärmt man eine Lösung von Aetznatron in Alkohol von 97 Proc., so scheiden sich bei 25 bis 30^0 feine Nadeln aus, die beim weiteren Erhitzen verschwinden, worauf bei 80^0 sich derbere Krystalle von $NaOH + 2\,H_2O$ ausscheiden, welche nicht sehr hygroskopisch sind, aber an der Luft rasch Kohlendioxyd anziehen. Wirft man sie auf Wasser, so schwimmen sie lebhaft herum, wie Natrium, und lösen sich rasch [4]).

Die wässerige Lösung des Aetznatrons wird Natronlauge genannt; dieselbe ist der Kalilauge sehr ähnlich; ihr specifisches Gewicht bei verschiedenem Natrongehalt und 15^0 ergiebt sich aus folgender Tabelle [5]):

---

[1]) Siehe auch Löwig: Neuerungen bei dem Verfahren der Darstellung von Aetzkali und Kohlensäure. Chem.-Ztg. 1888, S. 357, 861. — [2]) Vergl. auch Lunge's Handbuch der Sodafabrikation, 2. Aufl., Bd. III (1896). Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn in Braunschweig. — [3]) Compt. rend. 45, 857. — [4]) Göttig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 543. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 279.



Procente NaOH	Specif. Gewicht	Procente NaOH	Specif. Gewicht
1	1,012	35	1,384
5	1,059	40	1,437
10	1,115	45	1,488
15	1,170	50	1,540
20	1,225	55	1,591
25	1,279	60	1,643
30	1,332		

Die genauen Dichten der Natriumhydroxydlösungen bei 15° ergeben sich aus folgender Zusammenstellung [1]):

Procente NaOH	Dichte	Procente NaOH	Dichte	Procente NaOH	Dichte
0	0,999180	17	1,188707	34	1,373453
1	1,010611	18	1,199783	35	1,383815
2	1,021920	19	1,210861	36	1,394092
3	1,033109	20	1,221933	37	1,404279
4	1,044317	21	1,233062	38	1,414363
5	1,055463	22	1,244119	39	1,424383
6	1,066602	23	1,255134	40	1,434299
7	1,077733	24	1,266092	41	1,444161
8	1,088856	25	1,277063	42	1,453929
9	1,099969	26	1,287990	43	1,463623
10	1,111069	27	1,298877	44	1,473249
11	1,122165	28	1,309708	45	1,482850
12	1,133250	29	1,320496	46	1,492406
13	1,144353	30	1,331213	47	1,501927
14	1,155450	31	1,341879	48	1,511412
15	1,166538	32	1,352472	49	1,520868
16	1,177619	33	1,363991	50	1,530282

Das Aetznatron findet mannigfache Verwendungen in der chemischen Industrie und dient namentlich zur Fabrikation der Seife; über seine Darstellung im Grossen wird unter Sodafabrikation Näheres angegeben werden.

Natriumdioxyd, Natriumsuperoxyd, Na_2O_2, entsteht nach Gay-Lussac und Thénard durch Glühen von Natriumnitrat. Man kann dasselbe auch durch Oxydation des Metalles erhalten, wobei man

[1]) Philos. Mag. [5] 37, 359—375.

ebenso verfährt, wie bei der Darstellung des Kaliumsuperoxydes[1]). Zur Darstellung grösserer Mengen benutzt Prud'homme einen Flammenofen, in welchem, vor der directen Flamme geschützt, ein langes, weites Eisenrohr liegt. Das Rohr wird auf circa 300° erhitzt, an einem Ende Luft eingeführt und am entgegengesetzten Ende kleine, mit Natriummetall beschickte Wägelchen eingeschoben. Das Metall wird in dem Maasse, als es sich der Luftzuführung nähert, oxydirt. Die oxydirte Masse wird herausgehoben, so dass neue Mengen von Natrium eingeführt werden können.

E. de Haën hat (1895) ein Patent nachgesucht, zur Darstellung von Natriumsuperoxyd (auch Superoxyde der Metalle der alkalischen Erden) durch Erhitzen eines Gemenges von Natriumnitrat (oder Nitrit) mit Calcium- oder Magnesiumoxyd bis zur Rothgluth und Oxydation des Rückstandes durch Ueberleiten von trockener Luft bei einer Temperatur von 300 bis 500°. Es hat eine rein weisse Farbe und wird beim Erhitzen vorübergehend gelb. An der Luft zerfliesst es, zieht Kohlendioxyd an und verwandelt sich unter Abgabe von Sauerstoff in Natriumcarbonat. In Wasser löst es sich unter Entweichen von Sauerstoff; lässt man die Lösung aber über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich Tafeln von der Zusammensetzung $Na_2O_2 + 8H_2O$ aus. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Alkohol zu einer Lösung von Aetznatron und Wasserstoffdioxyd gesetzt wird; der Niederschlag kann in reiner Luft ohne Veränderung von der Mutterlauge abfiltrirt und getrocknet werden[2]).

Nach den Untersuchungen von Polek übertrifft die Reactionsfähigkeit des Natriumsuperoxydes bei weitem die des Baryumsuperoxydes und Wasserstoffsuperoxydes. Eisessig und Benzaldehyd werden durch dasselbe sofort unter Entflammung und Zertrümmerung des Gefässes entzündet. Eine gleich heftige Reaction beobachtet man beim Vermischen mit Kohlenpulver. Aether entflammt sich sofort, dagegen verhält sich Alkohol ganz indifferent. Natriumsuperoxyd oxydirt Schwefel- und Kupferkies rasch, indem der Schwefel quantitativ in Schwefelsäure übergeführt wird. Lässt man eine Mischung von Natriumsuperoxyd mit Aluminium einige Zeit in Berührung mit der Luft, so findet eine spontane Verbrennung des Aluminiums statt.

Erhitzt man Natriumdioxyd mit Phosphor, so tritt eine heftige Feuererscheinung ein; es verbindet sich mit Kohlendioxyd zu Natriumcarbonat und absorbirt bei beginnendem Schmelzen Stickoxyd unter Bildung von Natriumnitrit.

Ueber das Verhalten von Natriumsuperoxyd gegen Jod und Bleioxyd hat M. Höhnel[3]) Versuche angestellt. Jod wird leicht in das schwer lösliche, saure Natriumperjodat, $Na_2H_3JO_4$, übergeführt. Durch

---

[1]) Vernon Harcourt, Journ. chem. Soc. 14, 276. — [2]) Fairlie, ibid. 1877, 1, 125. — [3]) Arch. f. Pharm. 1894, S. 222, 232.



Fällen der schwach salpetersauren Lösung des Natriumsalzes mit Bleinitrat entsteht Bleimesoperjodat ($Pb_3[JO_5]_2$). Durch directe Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Bleioxyd bildet sich das orthobleisaure Natrium (Polek). J. Tafel[1]) fand, dass, wenn man Natriumsuperoxyd in Pulverform mit einem eiskalten Gemisch von Alkohol und Salzsäure schüttelt, die erhaltene Masse mit Alkohol und Aether auswäscht und im Vacuum trocknet, ein Product resultirt, welches bei gelindem Erwärmen rasch Sauerstoff entwickelt. In eiskaltem Wasser ist diese Substanz ohne Sauerstoffentwickelung löslich, die Lösung reagirt stark alkalisch und lässt sich ohne Zersetzung mit Schwefelsäure ansäuern. Die angesäuerte Lösung reducirt Kaliumpermanganat unter Entbindung von Sauerstoff. Tafel betrachtet die Substanz als eine Verbindung von Chlornatrium mit einer Substanz von der Formel: $NaO.OH$. Die Bildung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$Na_2O_2 + HCl = NaCl + NaO.OH.$$

Durch Erwärmen wird dieselbe in Natriumhydroxyd und Sauerstoff zerlegt:

$$2NaO.OH = 2NaOH + O_2.$$

Durch Lösen in Wasser findet Zerlegung in Natriumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd statt:

$$NaO.OH + H_2O = NaOH + H_2O_2.$$

Neuerdings findet das Natriumsuperoxyd Anwendung als Oxydationsmittel an Stelle des Wasserstoffsuperoxydes, sowie als Bleichmittel[2]).

Salze des Natriums.

Natriumchlorid oder Kochsalz, NaCl.

(62) Diese Verbindung entsteht durch directe Verbindung ihrer Elemente; nach Davy entzündet sich Natrium in Chlorgas; Wanklyn hat aber gezeigt, dass man das Metall in vollkommen trockenem Chlorgase schmelzen kann, ohne dass es seinen Glanz einbüsst; erst beim stärkeren Erhitzen verbindet es sich mit trockenem Chlor unter Feuererscheinung. Auch flüssiges, trockenes Chlor greift es nicht an; in feuchtem Chlorgase entzündet es sich dagegen von selbst.

Das Natriumchlorid findet sich in mächtigen Lagern als Steinsalz und ist in den daraus kommenden Quellen oder Salzsoolen in Auflösung, im Meerwasser und in Salzseen enthalten; in kleinerer Menge kommt es fast in jedem Quellwasser vor.

Die Salzlager finden sich gewöhnlich in der Triasformation, aber auch in anderen geologischen Schichten. Von Alters her sind berühmt

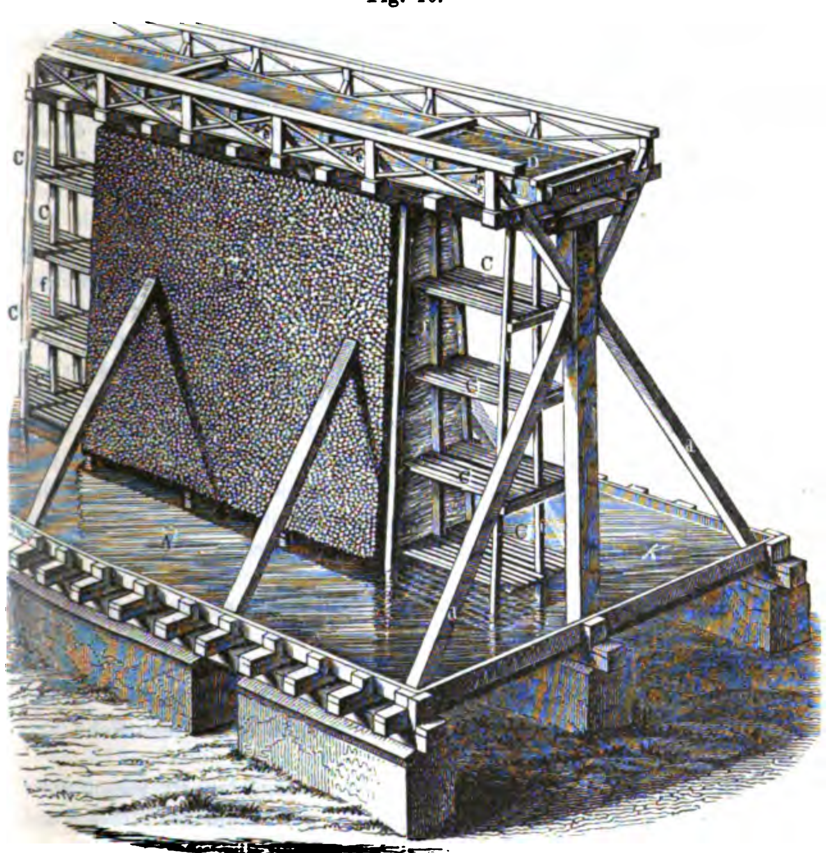
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, S. 27, 846. — [2]) Prud'homme, Monit. scient. 6, 495; Castner, Chem. Soc. Ind. 12, 603.



die Salzlager von Wielizca in Galizien und Cordova in Spanien; in Deutschland haben wir die von Stassfurt, Reichenhall und andere. Besonders reich ist Oesterreich an Salinen; ausser Wielizca besitzt es die von Hall, Hallstadt, Hallein u. s. w.

Die bedeutendsten Salzlager Englands finden sich in Cheshire in der Nähe von Northwich und Winsford; sie bestehen aus zwei Schichten, welche durch ein 9 m dickes Thonlager von einander getrennt sind,

Fig. 10.



haben eine Dicke von ungefähr 18 m, eine Breite von 16 km und erstrecken sich in einer Länge von etwa 26 km.

Steinsalz kommt auch noch in anderen Ländern Europas und in Amerika, Afrika und Asien vor.

Wenn das Steinsalz ziemlich rein vorkommt und namentlich frei von Thon ist, so wird es bergmännisch gewonnen; häufiger noch macht man Bohrlöcher in die Salzlager, in welche man Wasser fliessen lässt,

pumpt die gesättigte Soole aus und erhält daraus das Kochsalz durch Verdampfen; auf dieselbe Weise wird es aus den natürlich vorkommenden Salzsoolen gewonnen, und es wird auch im Grossen aus Meerwasser in den Salzgärten erhalten.

Die Salzlager Cheshires lieferten im Jahre 1876 gegen 176 000 t (1 t = 1000 kg) Steinsalz und nicht weniger als 15 000 000 t durch Abdampfen der Soolen erhaltenes Kochsalz, von dem der grössere Theil in der Sodafabrikation Verwendung fand.

In England wendet man zum Abdampfen der Soole, die gegen 23 Gew.-Proc. Kochsalz enthält, grosse, flache, eiserne Pfannen an, welche durch Kohlengrus erhitzt werden. Natürlich vorkommende Soolwasser, die immer viel schwächer sind, kann man nicht auf diese Weise concentriren, da sie zu viel Brennmaterial erfordern. In diesem Falle concentrirt man die Lösung erst in den Gradirwerken, Fig. 10 (s. v. S.), durch freiwilliges Verdampfen an der Luft, indem man die Soole tropfenweise über eine Wand fallen lässt, welche durch Aufschichten von Bündeln aus Reisig errichtet wird, so dass der Wind sie seitlich durchstreicht; man erhält so eine concentrirte Lösung, welche, wenn nöthig, nochmals gradirt wird. Während des Gradirens setzt sich auf dem Reisig, das gewöhnlich aus Schwarzdorn besteht, eine Kruste ab, welche Dornstein genannt wird und aus Gyps, Magnesium- und Calciumcarbonat und etwas Natriumsulfat besteht. Die concentrirte Soole wird dann ebenfalls in flachen Pfannen concentrirt, wobei sich zunächst weitere Mengen dieser Salze als Pfannenstein ausscheiden. Sobald die Abscheidung von Kochsalz anfängt, bringt man die Lauge in andere Pfannen und dampft weiter ein. Das sich ausscheidende Salz lässt man abtropfen und trocknen.

(63) Die Gewinnung des Kochsalzes ist während der letzten 2000 Jahre im Wesentlichen dieselbe geblieben, obgleich, namentlich in England, viele Patente auf vollkommenere Processe genommen wurden, die alle darauf hinausgingen, eine Ersparniss des Brennmateriales zu bewirken; keines derselben hat eine wesentliche Verbesserung erzielt.

Die Gewinnung von Kochsalz in den Salzgärten ist schon unter Kaliumchlorid erwähnt worden; dieselben, welche am Mittelmeere und an der Südwestküste Europas betrieben werden, bestehen aus grossen, abgedämmten Bodenflächen, in die man das Seewasser einlaufen und durch die Sonnenwärme verdunsten lässt, wobei sich zuerst Kochsalz abscheidet und eine Mutterlauge zurückbleibt, welche die anderen im Meere vorkommenden Salze, wie Natriumsulfat, Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid etc. enthält und auf diese verarbeitet wird.

Die Mutterlauge des Kochsalzes der Salinen hat eine ähnliche Zusammensetzung und wird, wenn sie Brom- und Jodmetalle enthält, wie die Kreuznacher Mutterlauge, zu Heilbädern benutzt.

Das gewöhnliche Kochsalz enthält immer etwas Natriumsulfat, Calciumsulfat und Magnesiumchlorid; die Gegenwart des letzteren ertheilt ihm die Eigenschaft, an der Luft feucht zu werden, und ist die Ursache des gewöhnlich vorhandenen Eisenchlorides, das durch Einwirkung des Magnesiumchlorides auf die eisernen Abdampfpfannen entsteht.

Zur Reinigung des mit den genannten Salzen verunreinigten Steinsalzes krystallisirt P. Degener (D. R.-P. Nr. 42422) dasselbe aus heisser Chlorcalciumlauge vom specif. Gew. 1,1 um. Diese Lauge löst Kochsalz ungleich mehr in der Wärme als bei gewöhnlicher Temperatur, so dass die heiss gesättigte Flüssigkeit beim Erkalten grosse Mengen von Kochsalz, fast chemisch rein, ausscheidet. Das aus vorhandenem Natrium- und Magnesiumsulfat entstehende Calciumsulfat ist in concentrirter Chlorcalciumlösung fast unlöslich.

Um reines Kochsalz darzustellen, benutzt man seine Eigenschaft, in concentrirter Salzsäure fast unlöslich zu sein; man stellt sich eine concentrirte Lösung dar, filtrirt und sättigt sie in der Kälte mit Salzsäuregas, wobei sich reines Natriumchlorid in kleinen Krystallen abscheidet, die man mit concentrirter Salzsäure wäscht, trocknet und in einer Platinschale zum Glühen erhitzt.

Das Steinsalz kommt in ausgebildeten Krystallen des regulären Systemes vor und bildet Würfel oder seltener Octaëder; gewöhnlich aber findet es sich in farblosen, röthlichen oder bläulichen Massen, die vollkommen spaltbar in der Richtung der Würfelflächen sind, und deren specifisches Gewicht zwischen 2,10 bis 2,36 wechselt. Dampft man seine Lösung ein, so scheidet es sich in Würfeln aus, welche, wenn sie an der Oberfläche der Lösung entstehen, trübe erscheinen und sich als vierseitige, treppenförmige und innen hohle Pyramiden an einander lagern. In durchsichtigen Krystallen erhält man es, wenn eine gesättigte Lösung an der Luft verdunstet; enthält die Lösung Harnstoff oder Borsäure, so scheidet es sich in Octaëdern oder Combinationen dieser Form mit dem Würfel aus. Das krystallisirte Salz hat nach Quincke das specif. Gew. 2,16 bei 0°, das geschmolzene nach Stas 2,125, wenn es rasch abgekühlt wurde, aber beim langsamen Abkühlen 2,150.

Kochsalz schmilzt bei 772° (Carnelley), wobei es anfängt, sich zu verflüchtigen (Stas) und erstarrt beim Erkalten zu einer glänzenden Masse mit blätterigem Bruch. Bei Weissgluth verdampft es ziemlich leicht.

Wenn man eine gesättigte Kochsalzlösung stark abkühlt, so scheiden sich monokline Säulen von der Zusammensetzung $NaCl + 2 H_2O$ aus (Lowitz), welche schon etwas über — 10° anfangen zu verwittern und über 0° zerfliessen, wobei ein aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver sich ausscheidet. Die Abscheidung dieses Hydrates findet statt, bis zu — 22°, dann aber erstarrt die zurückbleibende

Lösung vollständig zu bündelförmigen Nadeln des Kryohydrates, $NaCl + 10 H_2O$ (Bd. I, § 158).

Das Kochsalz hat die Eigenthümlichkeit, dass es in warmem Wasser nicht viel löslicher ist als in kaltem, und früher glaubte man, dass es bei jeder Temperatur gleich löslich sei. Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser bei [1]):

0°	5°	14°	25°	40°	60°	80°	100°
35,52	35,63	35,87	36,13	36,64	37,25	38,22	39,16

und bei 109,7°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 40,35 Thle.

Raupenstrauch, welcher ebenfalls die Löslichkeit unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln bestimmte, fand folgende Zahlen:

0°	10°	20°	30°
35,571	35,684	35,853	36,079

40°	50°	60°	70°	80°
36,361	36,699	37,091	37,541	38,046.

Für die Berechnung der Löslichkeit giebt er folgende Formel [2]):

$$S = 35,575 + 0,0088588\,(t - 0,5) + 0,00027955\,(t - 0,5)^2.$$

Das specifische Gewicht der Lösungen von verschiedener Stärke ist bei 15° nach Gerlach [3]):

Proc. NaCl	5	10	15	20	25
Specif. Gew.	1,0362	1,0733	1,1114	1,1510	1,1923.

Ekman, welcher das Seewasser an der Küste Schwedens sorgfältig untersuchte [4]), fand, dass, wenn man sein specifisches Gewicht bei 15° bestimmt, der Gehalt an Natriumchlorid sich einfach berechnen lässt, wenn man die vier ersten Decimalstellen des specifischen Gewichtes mit 0,013 multiplicirt. So berechnet sich aus dem specif. Gew. 1,0166 ein Gehalt von 2,16 Proc., während nach Gerlach's Tabelle, die oben im Auszuge gegeben ist, eine Lösung von 2 Proc. das specif. Gew. 1,0145 und eine von 3 Proc. das von 1,217 hat.

In absolutem Alkohol ist das Kochsalz fast unlöslich; in wässerigem Weingeist ist es um so löslicher, je mehr Wasser derselbe enthält.

(64) Natriumbromid, NaBr, und Natriumjodid, NaJ, werden wie die entsprechenden Kaliumsalze dargestellt; sie krystallisiren wie diese, wenn ihre Lösungen durch Erwärmen eingedampft werden, in wasserfreien Würfeln; lässt man sie aber bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, so erhält man monokline Säulen, welche zwei Molecüle Wasser enthalten und mit dem entsprechenden Hydrat des Kochsalzes isomorph sind.

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 8, 469. — [2]) Monatsbl. f. Chem. 6, 563. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 279. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 749.

Natriumchlorat, $NaClO_3$, erhält man durch Neutralisiren von Natronlauge mit Chlorsäure oder durch Kochen von Kaliumchlorat mit einer Lösung von Natriumfluosilicat. Es krystallisirt regulär (tetartoëdrisch) (vergl. Bd. I, S. 891), dasselbe ist viel leichter löslich als Kaliumchlorat; 100 Thle. Wasser (Kremers) lösen bei:

0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°
81,9	90	123,5	147,1	175,6	232,6	333,3.

Auch durch elektrolytische Zersetzung von Kochsalz, bei Gegenwart von Aetznatron, bildet sich Natriumchlorat (vergl. Kaliumchlorat).

Natriumchlorat wird in der Kattundruckerei zur Erzeugung des Anilinschwarz, statt des schwer löslichen Kaliumchlorates benutzt. Man stellt es auch im Grossen dar, indem man Kalkmilch mit Chlor sättigt und das Gemisch von Chlorat und Chlorid mit Natriumsulfat zersetzt. Beim Eindampfen der Lösung fällt zunächst Kochsalz aus, welches man entfernt; beim Erkalten krystallisirt Natriumchlorat, das man auch gewinnt, indem man, wie bei Kaliumchlorat angegeben, eine Lösung von Magnesiumchlorid und Chlorat darstellt, und diese mit Aetznatron oder Soda zersetzt, wobei man Magnesia oder deren Carbonat erhält, welche weitere Verwendung finden.

Erhitzt man Natriumchlorat, so entwickelt es nur wenig Sauerstoff (Schlösing) und verwandelt sich in ein Gemenge von Natriumchlorid und Natriumperchlorat, $NaClO_4$; das letztere Salz ist äusserst leicht löslich und krystallisirt in zerfliesslichen Blättern (Serullas).

Natriumjodat, $NaJO_3$, bildet sich wie das entsprechende Kaliumsalz. Zur Darstellung empfiehlt es sich, Jodtrichlorid mit einer Lösung von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat zu zersetzen und die concentrirte Lösung mit Alkohol zu fällen. Das Salz ist in Wasser schwer löslich. 100 Thle. desselben von 29° lösen 9 Thle. Natriumjodat.

(65) **Natriumhyposulfit**, $NaHSO_2$. Um dieses Salz darzustellen, behandelt man in einer verkorkten Flasche eine concentrirte Lösung von saurem Natriumsulfit mit Zinkdrehspänen oder dünnen Zinkabfällen unter Abkühlung etwa eine halbe Stunde; es scheidet sich dann Natriumzinksulfit ab, von dem man die Lösung abgiesst und sie, mit drei Raumtheilen starkem Weingeist gemischt, in Flaschen giesst, die vollständig damit angefüllt und verstopft werden müssen; es bildet sich dann bald eine weitere Ausscheidung des obigen Salzes, das man absetzen lässt. Man giesst nun die klare Lösung wieder in Flaschen, die vollständig gefüllt und gut verschlossen werden, und lässt mehrere Stunden an einem kühlen Orte stehen; Natriumhyposulfit scheidet sich dann in feinen verfilzten Nadeln aus, die man rasch zwischen Leinen presst und im luftverdünnten Raume trocknet. Das so erhaltene Salz

enthält noch etwas Zinksulfit, ist aber für die meisten Zwecke genügend rein. Man kann es leicht weiter reinigen, indem man es in wenig Wasser löst und durch Weingeist fällt.

Das Natriumhyposulfit wird in der Färberei und Kattundruckerei zur Reduction des Indigos benutzt, und seine Lösung dient in der Analyse zur Bestimmung von freiem Sauerstoff und Körpern, die leicht Sauerstoff abgeben.

Die dazu benutzte Lösung erhält man am einfachsten, indem man eine Lösung von 100 g saurem Kaliumsulfit, welche das specif. Gew. 1,245 hat, bei Luftabschluss eine halbe Stunde lang auf Zinkschnitzel wirken lässt, dann mit einem Liter Wasser verdünnt und eine aus 20 g Aetzkalk bereitete Kalkmilch zusetzt, welche Zinkoxyd und Calciumsulfit fällt. Die durch Absetzen geklärte Lösung wird dann in Flaschen gefüllt, welche man gut verstopft und mit der Mündung unter Wasser aufbewahrt.

Sulfite des Natriums.

(66) Normales Natriumsulfit, Na_2SO_3, erhält man, wenn eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat mit Schwefeldioxyd gesättigt und dann dieselbe Menge Natriumcarbonat zugesetzt wird. Es krystallisirt in wasserhellen, monoklinen Prismen, welche sieben Molecüle Krystallwasser enthalten; erhitzt man seine kalt gesättigte Lösung, so scheidet sich das wasserfreie Salz als Pulver aus.

Natriumsulfit und Ammoniumdisulfit oder saures Natriumsulfit und Ammoniumsulfit geben ein krystallinisches Doppelsalz von der Zusammensetzung $(Na_2SO_3)_2(NH_4)_2S_2O_5 + 10H_2O$.

Saures Natriumsulfit, $NaHSO_3$, entsteht, wenn man eine Lösung von Natriumcarbonat mit schwefliger Säure sättigt; es bildet trübe Krystalle, die unangenehm schweflig schmecken. Leitet man Schwefeldioxyd in eine warme, concentrirte Lösung von Natriumcarbonat, so bildet sich Natriumdisulfit, $Na_2S_2O_5$, das beim Erkalten der Lösung krystallisirt.

Sulfate des Natriums.

(67) Normales Natriumsulfat, Na_2SO_4. Dieses Salz hat Glauber in seiner Schrift „de natura salium, 1658“ zuerst beschrieben, der es aus dem Rückstande, welcher bei der Darstellung von Salzsäure mittelst Kochsalz und Schwefelsäure erhalten wird, darstellte. Er empfahl dieses unschuldige Abführmittel dringend zum innerlichen und äusserlichen Gebrauche und nannte es *Sal mirabile*, und noch jetzt ist es unter dem Namen *Sal mirabile Glauberi* oder Glaubersalz bekannt. Dasselbe Salz kommt in Salzsoolen vor; es scheint zuerst daraus in Friedrichshall im Grossen gewonnen zu sein und wurde seit 1767 als Friedrichssalz bekannt.

Natriumsulfat kommt ausser in Salzsoolen auch in vielen Mineralwässern, wie in dem von Karlsbad und im Seewasser vor.

Das wasserfreie Salz findet sich als Mineral, welches Thénardit genannt wird, und in Spanien, am Vesuv und den Natronsalpeterlagern Südamerikas vorkommt.

Im Grossen gewinnt man Natriumsulfat in enormen Quantitäten in den Sodafabriken durch Erhitzen von Kochsalz und Schwefelsäure, oder auch durch die Einwirkung von Schwefeldioxyd, Wasserdampf und Luft auf Kochsalz. Die Einzelheiten dieses Verfahrens werden unter Sodafabrikation näher beschrieben werden. Als Nebenproduct erhält man es bei der Darstellung der Salpetersäure aus Chilisalpeter und bei verschiedenen anderen chemischen Processen.

Das natürlich vorkommende, wasserfreie Natriumsulfat krystallisirt in rhombischen Pyramiden und hat das specif. Gew. 2,65. In derselben Form erhält man es, wenn man eine gesättigte wässerige Lösung bei etwa 35° eindampft; die Krystalle sind isomorph mit Silbersulfat, schmecken salzigbitter und schmelzen bei 861° (Carnelley).

Lässt man eine Lösung von Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen oder kühlt eine bei 33° gesättigte Lösung ab, so scheiden sich grosse, durchsichtige Prismen von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ aus; es ist dieses das gewöhnlich im Handel vorkommende und unter dem Namen Glaubersalz bekannte Salz. Man gewinnt dasselbe im Grossen aus den Mutterlaugen von der Bereitung des Koch- und Seesalzes; in Stassfurt benutzt man dazu die Löserückstände, die bei der Fabrikation der Kalisalze erhalten werden; dieselben enthalten Magnesiumsulfat und Kochsalz, welche in grossen Behältern durch einströmenden Dampf gelöst werden; die klare Lauge lässt man in grossen Kühlschiffen auskrystallisiren, was nur mit Vortheil im Winter geschehen kann. Das rohe Glaubersalz enthält noch Magnesiumchlorid und Kochsalz, da man einen Ueberschuss des letzteren anwendet, der, wie man gefunden hat, die Ausscheidung des Glaubersalzes wesentlich fördert. Zur Reinigung krystallisirt man es um, und erhält so das „raffinirte" Glaubersalz, oder man erhitzt die concentrirte Lösung zum Kochen, wobei sich das wasserfreie Salz als Pulver ausscheidet.

Fig. 11.

(68) Das Glaubersalz krystallisirt in grossen, monoklinen Prismen, Fig. 11, die kühlend, salzigbitter schmecken, an der Luft Wasser abgeben und zu Pulver verwittern. Sie haben das specif. Gew. 1,47 und lösen sich unter Abkühlung in Wasser; beim Erhitzen auf 33° schmelzen sie, wobei sich ein Theil des Salzes wasserfrei abscheidet und der andere im ausgetretenen Wasser gelöst bleibt. Wenn man 22 Thle. Glaubersalz in 10 Thln. Wasser löst und in einer verstopften Flasche erkalten lässt, so bilden sich klare, rhombische Krystalle von der

Formel $Na_2SO_4 + 7H_2O$, von denen man mehr erhält, wenn man die kalte Lösung mit warmem Weingeist überschichtet; kalter Weingeist dagegen bewirkt die Ausscheidung des zehnfach gewässerten Salzes [1]).

Wie schon erwähnt, zeigt das Natriumsulfat eigenthümliche Lösungsverhältnisse und hat einen Maximalpunkt der Löslichkeit bei 34° (Bd. II, § 10), was darauf beruht, dass unterhalb dieser Temperatur das zehnfach gewässerte Salz in Lösung ist und dessen Löslichkeit mit der Temperatur steigt; oberhalb dieser Temperatur zerfällt es in Wasser und in das Hydrat $Na_2SO_4 + H_2O$, dessen Löslichkeit mit der Temperatur bis zu 103,5°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, abnimmt, wie folgende Tabelle zeigt:

100 Thle. Wasser enthalten:

bei	0°	10°	20°	30°	34°	40°	50°
Na_2SO_4	5,02	9,00	19,40	40,00	55,00	48,8	46,7,

bei	60°	70°	80°	90°	100°	103,5°
Na_2SO_4	45,3	44,4	43,7	43,1	42,5	42,2.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur erreicht die Löslichkeit ein Minimum bei 120°, bleibt dann constant bis 140°, worauf sie wieder zunimmt [2]):

bei	120°	140°	160°	180°	230°
Na_2SO_4	41,95	42,0	42,9	44,25	46,4.

Dieses eigenthümliche Verhalten findet eine Erklärung durch Pickering's Beobachtung, dass das wasserfreie Salz (?) in zwei Modificationen existirt. Die gewöhnliche, welche man wie oben angegeben erhält, löst sich in Wasser unter Entwickelung von 57 Wärmeeinheiten; erhitzt man es aber über 150°, so wird Wärme gebunden, beim Auflösen werden nun 760 Wärmeeinheiten frei [3]).

Glaubersalz bildet sehr leicht übersättigte Lösungen, welche, wenn man ein Kryställchen des Salzes hineinwirft, unter starker Wärmeentwickelung krystallisiren, was ebenfalls geschieht, wenn man sie auf — 8° abkühlt.

Das krystallisirte Glaubersalz dient als Abführmittel. In grossen Mengen wird es ferner als Zusatz zur Appretur baumwollener Gewebe benutzt. Das grob krystallisirte dient im Kleinhandel zur Verfälschung der krystallisirten Soda, und früher, als der Preis des Bittersalzes höher war als der des Glaubersalzes, wurde das letztere in kleinen Krystallen dargestellt, um das erstere damit zu verfälschen.

Zur Darstellung von wasserfreiem Natriumsulfat behandelt man nach P. Hemberton jun. (Amer. Pat. Nr. 392286) das natürliche oder künstliche Glaubersalz mit einer heiss gesättigten Lösung von Natrium-

1) Loewell, Ann. chim. phys. [3] 33, 334. — 2) Tilden u. Shenstone, Journ. chem. Soc. 1884, 2, 254. — 3) Ibid. 1884, 1, 686.

sulfat, bis die Krystalle schmelzen. Das resultirende wasserfreie Salz wird von der Flüssigkeit mechanisch befreit.

(69) Saures Natriumsulfat, $NaHSO_4$, erhält man durch Erhitzen gleicher Molekel des normalen Salzes und Schwefelsäure, bis die Masse bei Rothgluth ruhig fliesst (Berzelius). Löst man diese Masse in 2 Thln. heissem Wasser, oder Glaubersalz in warmer, verdünnter Schwefelsäure, so entstehen, wenn man über 50° verdunstet, wasserfreie, lange, vierseitige, trikline Prismen, bei niederer Temperatur aber grosse, durchsichtige, monokline Krystalle, $NaHSO_4 + H_2O$. Krystallisirt man das Salz aus wenig Wasser um, so erhält man kleine monokline Prismen von $Na_2SO_4 + HNaSO_4$, während eine grosse Menge von Wasser dasselbe in Schwefelsäure und das normale Sulfat zerlegt. Löst man Natriumsulfat in etwas weniger als 7 Thln. heisser Schwefelsäure, so bilden sich beim Erkalten lange, farblose Prismen von der Formel $HNaSO_4 + H_2SO_4$ (C. Schultz).

Natriumdisulfat, Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$, entsteht, wenn man Kochsalz mit Schwefeltrioxyd erhitzt (Rosenstiehl):

$$2\,NaCl + 3\,SO_3 = Na_2S_2O_7 + SO_2Cl_2.$$

Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man das saure Natriumsulfat nicht zu stark glüht, sowie, wenn man auf das normale Salz mit Schwefeltrioxyd einwirkt, wobei kein Octosulfat (§ 33) entsteht [1]). Bei starkem Glühen zerfällt es wieder in Schwefeltrioxyd und das normale Sulfat.

Natriumtetrasulfat, $Na_2S_4O_{13} + 6\,H_2O$, wird analog dem Kaliumsalze gewonnen und krystallisirt in grossen, verwachsenen Prismen, welche bei 90° schmelzen und bei 220° Wasser abgeben (Lescoeur).

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$. Dieses Salz, welches unter dem alten Namen „unterschwefligsaures Natron" am meisten bekannt ist, wird im Grossen dargestellt, indem man Schwefel mit Natronlauge kocht und in die gelbe Lösung Schwefeldioxyd einleitet, bis sie farblos wird; man erhält es auch, wenn man das normale Natriumsulfit mit Schwefel kocht. Als Nebenproduct resultirt dasselbe bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen (Bd. I, § 200 und Bd. II, § 81), wobei sich eine Lösung von Calciumthiosulfat bildet, die man mit Natriumsulfat versetzt, wodurch sich Gyps abscheidet, den man absetzen lässt und die Lösung zur Krystallisation verdampft.

Es krystallisirt in durchsichtigen, monoklinen Prismen, Fig. 12 (s. f. S.), welche bei 47,9° schmelzen, bei 215° ihr Krystallwasser verlieren und über 220° sich unter Abscheidung von Schwefel zersetzen

[1]) Weber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2501; Schulze, ibid. 17, 2705.

(Pape). Es hat das specif. Gew. 1,78, schmeckt kühlend bitter und schweflig und ist leicht in Wasser löslich; die wässerige Lösung setzt beim Aufbewahren Schwefel ab und in verschlossenen Gefässen bildet sich Natriumsulfit, bei Luftzutritt dagegen Natriumsulfat.

Kühlt man die concentrirte Lösung in einer Kältemischung ab, so scheiden sich feine Nadeln ab, welche dieselbe Zusammensetzung haben, aber schon bei 32° schmelzen und sehr leicht, unter Wärmeentwickelung, wieder in die gewöhnliche Form übergehen [1]).

Fig. 12.

Die Lösung des Natriumthiosulfates wird durch Natriumamalgam in Natriumsulfit und Natriummonosulfid gespalten (Spring). Starke Säuren wirken zersetzend auf die Lösungen, unter Bildung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel ein; in geringer Menge können auch Schwefelsäure, Tetra- und Pentathionsäure entstehen. Die durch stärkere Säuren aus dem Salze frei gewordene Thioschwefelsäure soll sich nach Vaubel unter Bildung von Schwefelwasserstoff und SO_3 zersetzen, welche ihrerseits unter Bildung von Schwefel und Schwefeldioxyd aufeinander einwirken sollen. Vortmann bestreitet dagegen das Auftreten von SO_3; nach Letzterem zerfällt die Thioschwefelsäure in Schwefelwasserstoff, Schwefel, Schwefeldioxyd und Sauerstoff. In Folge Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd entsteht Schwefel, während der Sauerstoff einen Theil des Schwefeldioxydes zu SO_3 oxydirt, welches durch Vereinigung mit Schwefel zur Bildung von Natriumtetrathionat und pentathionsaurem Natrium Veranlassung giebt. Durch Einwirkung von Jod (in Jodkalium gelöst) geht das Natriumthiosulfat vollständig in Tetrathionat, $Na_2S_4O_6$, über.

Das Natriumthiosulfat findet Anwendung in der Analyse und der Photographie.

(70) **Natriumnitrat, Natronsalpeter, Chilisalpeter, $NaNO_3$**, ist von geschichtlichem Interesse, da es durch seine von der des gewöhnlichen Salpeters abweichende Krystallform wesentlich zur Unterscheidung des Natrons vom Kali beitrug. Es wird zuerst 1683 als würfelförmiger Salpeter von J. Bohn, Professor der Medicin in Leipzig, erwähnt; er erhielt es, wie auch später Boyle, bei der Darstellung von Königswasser durch Destillation von Kochsalz mit Salpetersäure. Stahl, welcher zuerst erkannte, dass die Basis des Kochsalzes verschieden ist von dem vegetabilischen Alkali, machte auf dieses Salz wieder aufmerksam in seiner ausführlichen Betrachtung von den Salzen, worin er sagt: „Wenn man einen *spiritum nitri* von gemeinem Saltze abziehet, oder vielmehr den Saltz-*spiritum* dadurch hinübertreibt, bis zur völligen

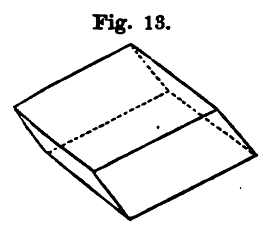
[1]) Parmentier und Amat, Compt. rend. 98, 785.



Trockne: das überbleibende Saltzwesen mit Wasser zerlässt, und wieder bescheidentlich krystallisirt, so setzet es zwar nicht alle, doch viele, viereckigte Krystallen. Nicht von gemeinem Saltz; massen sie auf Kohlen wie ein ander *nitrum* verpuffen, auch sonsten an Geschmack sich recht salpetricht bezeigen".

Das Natriumnitrat ist als Würfelsalpeter oder Chilisalpeter bekannt und wird im rohen Zustande von Südamerika eingeführt, wo es in mächtigen Lagern in Südperu und Bolivia vorkommt (Bd. I, § 295).

Fig. 13.



Der rohe Chilisalpeter wird durch Umkrystallisiren gereinigt und krystallisirt in durchsichtigen Rhomboëdern, Fig. 13, die mit Kalkspath isomorph sind, was nicht nur durch die identischen Krystallwinkel, sondern auch dadurch bewiesen ist, dass ein Kalkspathkrystall, in eine Lösung von Natriumnitrat gebracht, durch Anlagerung des letzteren Salzes sich vergrössert[1]). Dieser Isomorphismus war früher, als man die Salze als Verbindungen basischer Oxyde mit sauren Oxyden ansah, nicht zu erklären; denn nach dieser Ansicht hatten Natriumnitrat und Calciumcarbonat eine ganz verschiedene Constitution; das erstere wurde angesehen als bestehend aus $N_2O_5 + Na_2O$ und das letztere als $CO_2 + CaO$, während die jetzt gebräuchlichen Formeln $NaNO_3$ und $CaCO_3$ zeigen, dass beide Salze dieselbe Anzahl von Atomen im Molecül haben.

Natriumnitrat ist leicht in Wasser löslich; 100 Thle. Wasser lösen nach Ditte[2]):

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°
$NaNO_3$	72,9	80,8	87,5	94,9	102	112
bei	60°	70°	80°	90°	100°	110°
$NaNO_3$	122	134	148	162	180	200

und bei 120°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 216 Theile.

Sein specif. Gew. ist 2,2; es schmeckt kühlend salzig und schmilzt bei 316° (Carnelley); mit brennbaren Körpern verpufft es weniger heftig als Kaliumnitrat, weil es sehr hygroskopisch ist. Es kann deshalb nicht zur Schiesspulverfabrikation verwendet werden.

Der Chilisalpeter dient zur Fabrikation des gewöhnlichen Salpeters und der Salpetersäure, wird auch vielfach als Düngemittel benutzt und in der Medicin gebraucht.

Natriumnitrit, $NaNO_2$. Das Salz kann analog wie das Kaliumnitrit durch Zersetzung von Natriumnitrat mit metallischem Blei erhalten werden. Eine andere Darstellungsweise (Bertsch und Harmsen, D. R.-P Nr. 59 228) beruht auf Zersetzung von Natriumnitrat mittelst Schwefelblei. Trägt man letzteres in fein gepulvertem

---

[1]) Sénarmont, Compt. rend. 38, 105. — [2]) Ibid. 80, 1164.

Zustande in geschmolzenes Nitrat ein, so entsteht u. A. Natriumnitrit, unter Entweichen von salpetriger Säure. Um letztere nicht zu verlieren, setzt man Oxyde der Erdalkalimetalle (besonders geeignet ist Kalk) hinzu. Das Natrium lässt sich leichter krystallisirt erhalten, als das entsprechende Kaliumsalz, an der Luft ist dasselbe beständiger als das letztere. Es findet ausgedehnte Anwendung in der Farbenindustrie zur Darstellung der Azofarbstoffe. Im Handel kommt das Salz vorzugsweise in Stangenform, seltener in Form kleiner Krystalle vor.

Phosphate des Natriums.

(71) **Normales Natriumorthophosphat, Trinatriumorthophosphat**, Na_3PO_4, wurde zuerst von Thomson unter dem Namen phosphorkohlensaures Natron beschrieben[1]) und wird erhalten, wenn man das gewöhnliche oder einfachsaure phosphorsaure Natron des Handels mit halb so viel Natron versetzt, als schon darin enthalten ist, und die Lösung durch Eindampfen zum Krystallisiren bringt. Es bildet sechsseitige Säulen, welche 12 Mol. Wasser enthalten und kühlend alkalisch schmecken. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5⁰ 19,6 Thle. des Salzes.

Aus seiner Lösung, welche etwas freies Natron enthält, scheiden sich bei 70⁰ kleine Krystalle mit 7 Mol. Wasser ab, welche an der Luft verwittern[2]).

Einfachsaures Natriumorthophosphat, Dinatriumorthophosphat, HNa_2PO_4, ist das gewöhnliche phosphorsaure Natron des Handels, welches zuerst aus Urin erhalten und von Haupt 1740 unter dem Namen „*Sal mirabile perlatum*" als eigenthümliches Salz beschrieben wurde; später erhielt man es aus Phosphorsäure und Soda, und Pearson führte es 1787 in den Arzneischatz ein.

Dieses Salz findet sich im Harn der Fleischfresser und anderen thierischen Flüssigkeiten. Man gewinnt es aus der aus Knochenasche bereiteten unreinen Phosphorsäure, welche man in der Siedehitze mit Soda versetzt, so lange noch Kohlendioxyd entweicht, und dann von den Phosphaten des Calciums und Magnesiums abfiltrirt; aus der eingedampften Lösung setzen sich klare, monokline Säulen ab, welche 12 Mol. Wasser enthalten und das specif. Gew. 1,52 haben. In heissem Wasser ist es viel leichter löslich als in kaltem, wie folgende Tabelle zeigt[3]).

100 Thle. Wasser lösen:

bei	0⁰	10⁰	20⁰	30⁰	40⁰	50⁰	60⁰
HNa_2PO_4	2,5	3,9	9,3	24,1	63,9	82,5	91,6,

bei	70⁰	80⁰	90⁰	99⁰
HNa_2PO_4	95,0	96,6	97,8	98,8.

[1]) Pogg. Ann. 6, 80. — [2]) Hall, Journ. chem. Soc. 51, 97. — [3]) Mulder, Scheidekund. Verhand. 1864, S. 100.

Das krystallisirte Salz verwittert an der Luft, bläut rothes Lackmuspapier, schmeckt milde salzig und wird als gelindes Abführmittel gebraucht; das käufliche Salz ist häufig mit Natriumsulfat verunreinigt, von dem man es durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser befreien kann.

Zweifachsaures Natriumorthophosphat, Mononatriumorthophosphat, H_2NaPO_4, entsteht neben saurem Natriumcarbonat, wenn man eine Lösung des vorhergehenden Salzes mit Kohlendioxyd behandelt; rein erhält man es, indem man wässerige Phosphorsäure zu der erforderlichen Menge reiner Soda setzt. Es krystallisirt in rhombischen Prismen mit 1 Mol. Wasser oder bei niederer Temperatur in Pyramiden, welche 2 Mol. Wasser enthalten, sauer reagiren und beim Erhitzen in das Metaphosphat übergehen.

Normales Natriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7$, wird durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons erhalten und schmilzt oberhalb 890° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen Masse erstarrt. Aus Wasser krystallisirt es in monoklinen Säulen, die 10 Mol. Wasser enthalten. Kocht man es Wochen lang in einem Glaskolben mit Wasser, so wird das Glas zerfressen und das Salz verwandelt sich unter Aufnahme von Alkali in normales Orthophosphat (Graham[1]).

Saures Natriumpyrophosphat, $H_2Na_2P_2P_7$, entsteht beim Erhitzen von zweifachsaurem Orthophosphat auf 200° (Graham). Aus Wasser krystallisirt es in flachen, hexagonalen Prismen, die 6 Mol. Wasser enthalten. Erhitzt man das wasserfreie Salz stärker, aber nicht zum Glühen, so bildet sich Natriummonometaphosphat, $NaPO_3$, als weisses, in Wasser unlösliches Pulver, während bei Glühhitze Natriumhexmetaphosphat, $Na_6(PO_3)_6$, entsteht, das beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt, die fade süsslich schmeckt und leicht in Wasser löslich ist.

(72) Natriumarsenate. Diese Salze entsprechen den Phosphaten; ein unreines Natriumarsenat wird im Grossen dargestellt, indem man Arsentrioxyd in Natronlauge auflöst, Natriumnitrat hinzusetzt, die Lösung eindampft und den Rückstand in einem Ofen glüht, bis er vollständig trocken erscheint. Dieses Präparat wird in der Kattundruckerei als Ersatzmittel für Kuhkoth verwandt, welcher in dieser Industrie seit langer Zeit eine eigenthümliche Rolle gespielt hat. Bei dem Krappdrucke wird nämlich zuerst eine sogenannte Beize aufgedruckt, welche aus einer Lösung von essigsaurer Alaunerde oder essigsaurem Eisenoxyd besteht. Das getrocknete Zeug wird sodann

[1]) Phil. Trans. 1833, 2, 253.

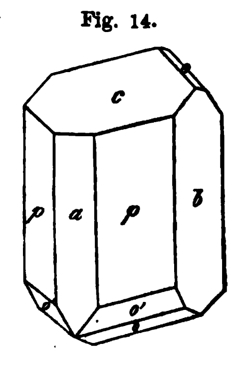


in luftigen Räumen aufgehangen, wobei Essigsäure entweicht und Alaunerde oder Eisenoxyd in der Faser fixirt werden. Ein Theil dieser Oxyde bleibt im Verdickungsmittel (Gummi oder Stärkekleister) zurück, welches man der Beize zusetzt, um das Auslaufen der Lösung zu verhindern. Um die nicht fixirten Oxyde und das Verdickungsmittel zu entfernen, darf man nicht einfach mit Wasser auswaschen, weil sonst die losgelösten Theile sich mechanisch auf dem weiss zu erhaltenden Grunde festsetzen würden; ausserdem sind durch das blosse Hängen die Oxyde nicht genügend fixirt; setzt man aber dem Waschwasser Kuhkoth zu, so geschieht dieses, und die losgelösten Theilchen der nicht fixirten Beize werden verhindert, sich mechanisch im Zeuge niederzuschlagen. Diese eigenthümliche Wirkung des Kuhkothes, welche zuerst in Indien beobachtet zu sein scheint, ist noch nicht genügend erklärt; statt dieses Materiales wendet man jetzt häufig Ersatzmittel, wie Natriumarsenat, Natriumsilicat, Natriumwolframat und andere Natriumsalze an.

Borate des Natriums.

(73) Natriumpyroborat oder Borax, $Na_2B_4O_7$, ist das wichtigste der borsauren Salze, und wie unter Bor angegeben wurde, findet sich der Name Borax schon bei Geber und anderen alten Alchemisten; es ist aber ungewiss, ob sie damit das Salz meinten, welches wir jetzt so nennen; denn noch 1595 nennt Libavius Borax ein jedes Salz, welches zum Löthen dienen kann. Der eigentliche Borax wurde zuerst aus Asien von den Venetianern nach Europa gebracht; aber noch im 17. Jahrhundert glaubte man, dass er in Venedig dargestellt würde, wo der rohe Borax nur gereinigt wurde.

Fig. 14.



Der Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, findet sich als Mineral, das Tinkal genannt wird, an den Ufern und in dem Schlamme von Salzseen in Tibet, der Tartarei, Indien und Californien und kommt in dem Wasser dieser Seen und dem Meerwasser der Küste Californiens in Auflösung vor. Der Boraxsee in Californien soll nach Moore 7,64 g im Liter enthalten. Der in Europa im Handel vorkommende Borax wird jetzt fast ausschliesslich aus der in Toscana gewonnenen Borsäure dargestellt, welche man mit Soda sättigt, und das Salz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigt. Auch das in Südperu mit Chilisalpeter vorkommende Boronatrocalcit, $Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18H_2O$, oder „Tiza", welches Mineral auch massenhaft in Nevada gefunden wird, dient zur Darstellung von Borax.

Borax krystallisirt monoklin, Fig. 14. Er schmeckt schwach alkalisch und kühlend, verwittert oberflächlich in trockener Luft und hat das specif. Gew. 1,71.

100 Thle. Wasser lösen [1]):

	bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°
$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$		1,49	4,65	7,88	11,90	17,90	27,41,

bei	60°	70°	80°	90°	100°
	40,43	57,85	76,19	116,66	201,43.

Erhitzt man krystallisirten Borax, so schmilzt er zuerst in seinem Krystallwasser, welches unter starkem Aufblähen entweicht und eine lockere, schwammige Masse von calcinirtem Borax oder Borax usta zurücklässt, welche bei 561° (Carnelley) schmilzt und beim Erkalten zu einer glasartigen; wasserfreien Masse von Boraxglas erstarrt.

Wenn eine übersättigte Boraxlösung bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur krystallisirt, so scheidet sich der octoëdrische Borax, $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$, in regulären Octaëdern aus. Erhitzt man Borax mit der erforderlichen Menge von wasserfreiem Natriumcarbonat, so entsteht Natriummetaborat, das aus heissem Wasser in monoklinen Säulen von der Formel $NaBO_2 + 4H_2O$ krystallisirt.

Der geschmolzene Borax hat die Eigenschaft, Metalloxyde aufzulösen, und bildet mit verschiedenen derselben eigenthümlich gefärbte Gläser, weshalb er in der Löthrohranalyse und zur Darstellung von Schmelzfarben benutzt wird. Ferner dient er als Flussmittel bei Schmelzoperationen und beim Löthen von Metallen, als Zusatz bei der Darstellung leicht schmelzbarer Glasflüsse und der Emaille für gusseiserne Geschirre; weniger wichtig ist seine Anwendung in der Medicin.

Silicate des Natriums.

(74) Während man beim Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat mit Kieselsäure stets ein Metasilicat erhält, entsteht bei Anwendung von überschüssigem Natriumcarbonat immer das Trisilicat, $Na_8Si_3O_{10}$, da 3 Mol. Kieselsäure 4 Mol. Kohlendioxyd austreiben. Schmilzt man gleiche Molecüle der beiden Körper zusammen, so erhält man Natriummetasilicat, Na_2SiO_3, das sich in Wasser klar löst und beim Verdunsten über Schwefelsäure sich in Krystallen, die 7 Mol. Wasser enthalten, ausscheidet [2]). Ein eisenoxydhaltiger Bodensatz, der sich beim Verschmelzen von rohem Aetznatron ausschied und dann mit Wasser und Dampf behandelt wurde, lieferte, als die Lösung zur Klärung einige Zeit stand, zollgrosse, monokline Krystalle, $Na_2SiO_3 + 5H_2O$ [3]).

---

[1]) Poggiale, Ann. chim. phys. [3] 8, 467. — [2]) Yorke, Phil. Trans. 1857, p. 533. — [3]) Petersen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 409.



Ausser diesen kennt man noch andere krystallisirte Hydrate von Natriummetasilicat.

Natriumtetrasilicat oder Natronwasserglas, $Na_2Si_4O_9$, wurde, wie die entsprechende Kaliumverbindung, von Fuchs entdeckt; er stellte es dar durch Zusammenschmelzen von 45 Thln. Quarz, 23 Thln. wasserfreiem Natriumcarbonat und 3 Thln. Holzkohlenpulver; nach einer anderen Vorschrift nimmt man 180 Thle. weissen Sand, 100 Thle. calcinirte Soda und 3 Thle. Holzkohle.

Es bildet eine durchsichtige, glasartige, farblose, gewöhnlich aber gelblich, bräunlich oder grünlich gefärbte Masse, welche als Pulver sich leicht in kochendem Wasser zu einer dicken Flüssigkeit löst, welche man auch erhält, wenn man Feuersteinpulver unter erhöhtem Druck in concentrirter, heisser Natronlauge löst oder dieselbe mit Infusorienerde kocht.

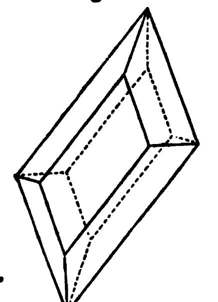
Man benutzt das Wasserglas als Kitt für Stein, Porcellan u. s. w., mit Sand und Kalk gemischt, zur Darstellung künstlicher Steine, als Zusatz zu Seife u. s. w. Mit Zinkstaub oder anderen Körpern versetzt giebt es eine zum Anstrich benutzte Masse; es dient ferner in der unter dem Namen Stereochromie bekannten Wandmalerei, wobei man das sogenannte Fixirungswasserglas benutzt, welches Fuchs zuerst darstellte durch Auflösen von mit Kieselsäure gesättigtem Kaliwasserglas in einer Lösung von Natronwasserglas, das durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Soda und 2 Thln. Quarz erhalten wird.

Natriumfluosilicat, Na_2SiF_6, wird wie das Kaliumsalz erhalten und ist ihm sehr ähnlich. 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 0,652 Thle. und bei 101° 2,459 Thle. (Stolba).

Carbonate des Natriums.

(75) Normales Natriumcarbonat, Na_2CO_3, ist die unter dem Namen Soda bekannte Verbindung, deren Fabrikation einer der wichtigsten Industriezweige ist. Das wasserfreie Salz oder die calcinirte Soda ist eine weisse, undurchsichtige Masse oder ein Pulver vom specif. Gew. 2,5, schmilzt bei 814° (Carnelley) zu einer klaren Flüssigkeit, wobei etwas Kohlendioxyd entweicht. Es schmeckt und reagirt alkalisch, doch weniger stark als Kaliumcarbonat; mit Wasser verbindet es sich unter Erwärmen. Wenn man seine nicht zu concentrirte Lösung an der Luft erkalten lässt, so scheiden sich grosse, durchsichtige, spitze, monokline Krystalle von der Formel $Na_2CO_3 + 10H_2O$ aus, Fig. 15, welche unter dem Namen krystallisirte Soda bekannt sind und das specif. Gew. 1,45 haben. Sie lösen sich unter Wärmebindung in Wasser, schmelzen bei 34° unter theil-

Fig. 15.



weiser Ausscheidung der Verbindung $Na_2CO_3 + H_2O$, verwittern an der Luft zu einem weissen Pulver desselben Hydrates, welches auch als Mineral vorkommt, das Thermonatrit genannt wird, und sich in Sodaseen und als Auswitterung des Bodens in verschiedenen Gegenden findet. Es bildet vierseitige, rhombische Tafeln, die man auch erhält, wenn man eine gesättigte Lösung von Natriumcarbonat bei über 35° krystallisiren lässt.

$Na_2CO_3 + 7H_2O$ krystallisirt in Rhomboëdern, wenn man eine warm gesättigte Lösung bei Luftabschluss erkalten lässt; ausserdem kennt man noch verschiedene andere krystallisirte Hydrate des Natriumcarbonates.

Die Existenz derselben und ihre Bildung oder Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen bedingt, dass das Natriumcarbonat, wie das Glaubersalz, eigenthümliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt.

100 Thle. Wasser lösen:

bei	0°	10°	20°	30°	32,5°
Na_2CO_3	7,1	12,6	21,4	38,1	59.

Dann nimmt die Löslichkeit ab, so dass zwischen 34 und 79° sich constant 46,2 Thle. und bei steigender Temperatur sich die folgenden Mengen in 100 Thln. Wasser lösen (Mulder):

80°	90°	100°	105°
46,1	45,7	45,4	45,1.

Die im Handel vorkommende calcinirte (wasserfreie) Soda enthält immer Kochsalz, Glaubersalz, Aetznatron und andere Verunreinigungen; die krystallisirte ist viel reiner und kann durch weiteres Umkrystallisiren leicht vollständig rein erhalten werden.

Durch längeres Glühen wird das Natriumcarbonat (auch die Carbonate von Kalium und Lithium) zersetzt.

Dittmar[1]) fand, dass das Natriumcarbonat nach vierstündigem Erhitzen über der Gebläselampe 79,63 Na_2CO_3 und 20,35 Proc. $NaOH$ enthielt. Im Stickstoffstrome geglüht, erleidet das Salz langsame Dissociation.

Saures Natriumcarbonat, $NaHCO_3$, wird ebenfalls im Grossen gewonnen und ist als doppeltkohlensaures Natron bekannt. Im Handel findet es sich als Pulver oder in krystallinischen Krusten, welche aus monoklinen Täfelchen bestehen. Es schmeckt schwach alkalisch und löst sich in Wasser weniger leicht als das normale Salz.

100 Thle. Wasser lösen (Poggiale):

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
$NaHCO_3$	7,92	8,88	9,84	10,80	11,76	12,72	13,68	14,64.

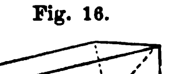
[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 7, 730.

Die Lösung giebt beim Kochen Kohlendioxyd ab, und das trockene Salz verwandelt sich beim Glühen in das normale:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Das käufliche Salz enthält fast stets etwas normales Natriumcarbonat, welches man durch Waschen mit wenig Wasser entfernen kann; trocknet man es dann bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht unter Abgabe von Kohlendioxyd wieder etwas normales Salz; reiner erhält man es durch Befeuchten mit Weingeist und Pressen zwischen Filtrirpapier. Die Gegenwart von normalem Carbonat ermittelt man am sichersten, indem man 1 g mit 1,5 g Wasser und 0,3 g Calomel in einem verstopften Fläschchen zusammenschüttelt; ist das Salz rein, so tritt keine Färbung ein; bei Anwesenheit des normalen Salzes färbt sich der Calomel bald mehr oder weniger grau.

Fig. 16.



Eine Verbindung des normalen Salzes mit dem sauren von der Formel $Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3 + 3\,H_2O$ kommt als Mineral vor, das Trona oder Urao genannt wird, und sich in Ungarn, Egypten, Ostindien, Amerika u. s. w. findet und die Substanz ist, welche die Alten *nitrum* nannten. Es bildet kleine monokline Krystalle, Fig. 16; die Verbindung kann künstlich erhalten werden, wenn man eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron einkocht und erkalten lässt.

Natriumkaliumcarbonat, $KNaCO_3$. Ein Gemisch gleicher Molecüle von Natrium- und Kaliumcarbonat schmilzt leichter als jedes Salz für sich und findet daher bei der Analyse von Silicaten und anderen Mineralien Anwendung. Aus der Lösung eines solchen Gemisches scheiden sich beim Eindampfen und Abkühlen grosse, monokline Krystalle von der Formel $NaKCO_3 + 12\,H_2O$ aus, welche das specif. Gew. 1,62 haben, an trockener Luft verwittern und sich beim Umkrystallisiren zersetzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 133 Thle. und bei 15° 185 Thle. des krystallisirten Salzes.

Sodafabrikation[1]).

(76) Bis zum Jahre 1793 wurde das kohlensaure Natron des Handels ausschliesslich aus der Asche von Seepflanzen gewonnen; die Menge desselben war nur klein im Verhältnisse zu der des kohlensauren Kalis oder Potasche, welche man daher vorzugsweise in der Fabrikation von Glas, Seife u. s. w. benutzte. Während der französischen Revolution trat in Folge der Kriege bald Mangel an Potasche im waldarmen Frankreich ein, und die französische Regierung erliess daher einen Aufruf an die französischen Chemiker, sich zu bestreben, die ihrem Lande von der Natur verliehenen Materialien möglichst auszu-

[1]) Vergl. Lunge's Handbuch der Sodafabrikation, 2. Aufl. (1895 und 1896). Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.



nutzen, um die Anstrengungen und den Hass der Despoten zu nichte zu machen. Alle Bürger, welche Fabriken zur Gewinnung von Soda

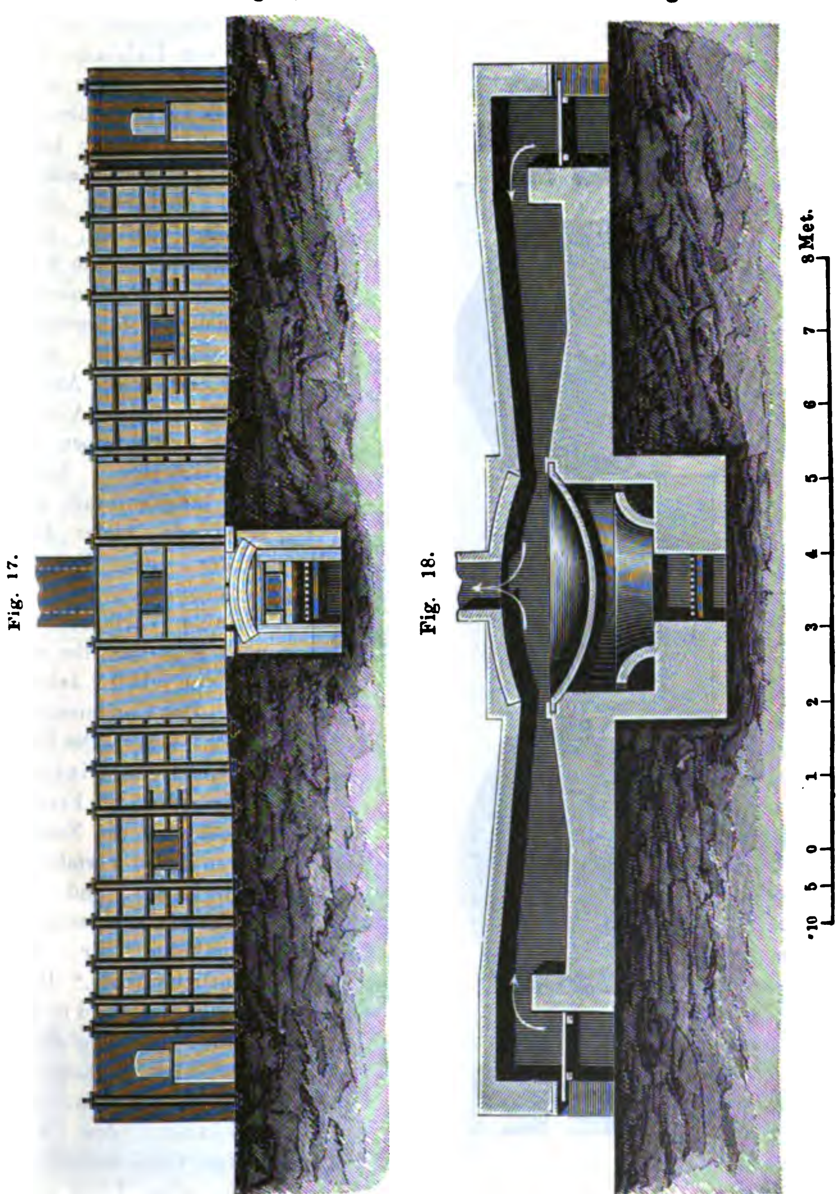


Fig. 17. Fig. 18.

aus Salz angefangen oder Patente darauf erhalten hatten, wurden aufgefordert, dem Convent anzuzeigen, wo ihre Fabrik gelegen ist und die Menge von Soda, die sie darstellen oder darstellen könnten.

Eine von der Regierung ernannte Commission prüfte 1794 dreizehn eingegangene Vorschläge oder Verfahren, Soda aus Salz darzustellen, und entschied sich für das von Leblanc, welcher eine kleine Sodafabrik in der Nähe von Paris im Gange hatte. Leblanc's Entdeckung wird für ewig denkwürdig bleiben, nicht nur, weil sie die wichtigste in der chemischen Industrie ist, sondern vielleicht mehr noch, weil sie von Anfang fertig dastand. Alle anderen chemischen Industriezweige haben sich langsam mit dem Beistande vieler Entdecker oder Erfinder herangebildet, aber Leblanc's Verfahren ist noch jetzt dasselbe, wie es vor 100 Jahren war. Der Commissionsbericht sagt: „Die Bürger Leblanc, Dizé und Shée waren die Ersten, welche uns die Einzelheiten ihres Verfahrens mittheilten, und sie thaten es mit einer edlen Hingebung für das öffentliche Wohl.“ Ihre Fabrik ging bald in die Hände der Regierung über; aber sie kam nie recht ins Blühen, und Leblanc, dem wir billiges Glas und billige Seife oder Licht und Reinlichkeit verdanken, endete seine Tage in einem Armenspital, wo er, wahnsinnig geworden, sich das Leben nahm.

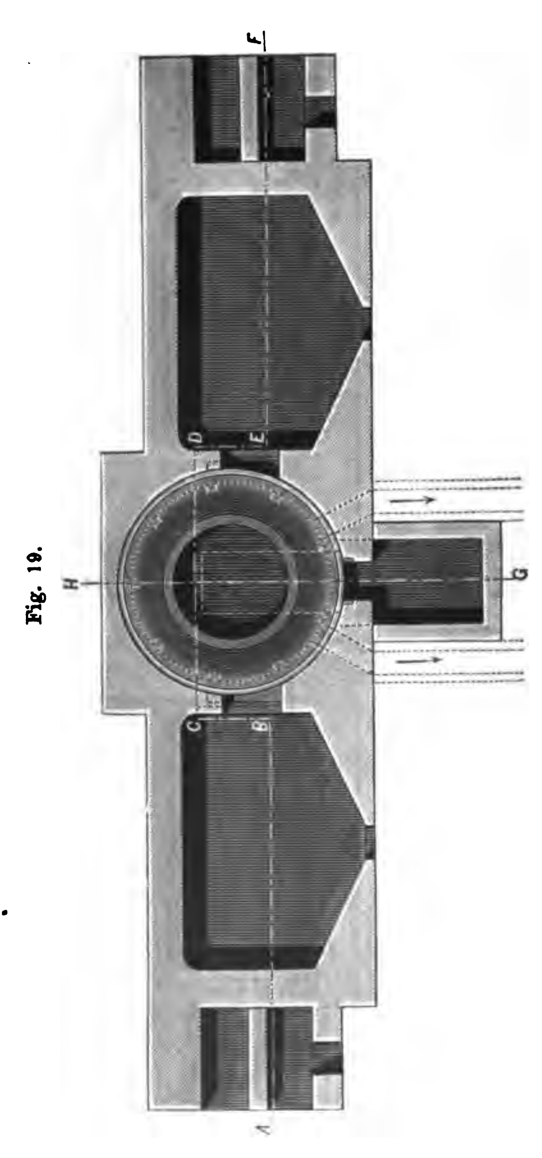


Fig. 19.

Andere Sodafabriken hatten bessere Erfolge; mehrere derselben

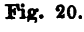
wurden in der Nähe von Marseille errichtet, wo Seesalz und Kalk bei der Hand waren und Schwefel direct von Sicilien eingeführt wurde; der einzige Missstand war die weite Entfernung der Steinkohlen.

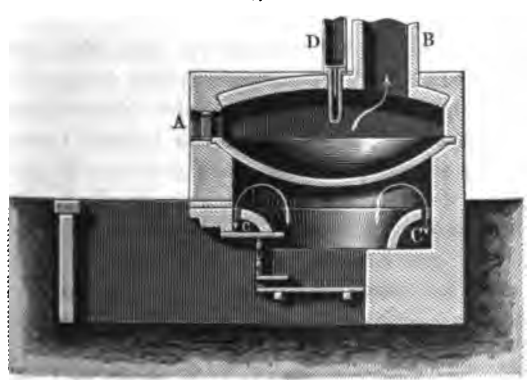
Leblanc's Verfahren wurde 1797 in den „Annales de chimie" veröffentlicht und 1814 durch Losh in England eingeführt, welcher krystallisirte Soda, die damals 60 Pfund Sterling pro Tonne kostete, in kleinem Maassstabe darstellte und dazu das aus einer schwachen Soole in Walker an der Tyne erhaltene Salz benutzte, für das ihm die Regierung die damals sehr hohe Salzsteuer erliess; dieselbe, die als Kriegssteuer erhoben wurde, betrug bis zum Jahre 1823, wo sie aufgehoben wurde, 30 Pfund Sterling die Tonne. Erst nach der Aufhebung der Salzsteuer war es möglich, dass die Sodafabrikation Englands sich entwickeln konnte, und schon 1823 errichtete James Muspratt seine wohlbekannte Fabrik in Liverpool. Bald folgten Andere Muspratt's Beispiel nach und jetzt werden jährlich in Grossbritannien gegen 800 000 Tonnen Kochsalz auf Soda verarbeitet. Von dieser Menge entfallen indess heute etwa 300 000 Tonnen zur Darstellung der sogenannten Ammoniaksoda.

Die Theorie des Sodaprocesses ist sehr einfach; das Kochsalz wird zuerst durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Natriumsulfat, in der Technik „Sulfat" genannt, verwandelt und dieses mit Steinkohle und Kalkstein geglüht, wobei in der Hauptsache folgende zwei Reactionen stattfinden:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO,$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

(77) Die Darstellung des Sulfates geschieht in dem Sulfatofen, welcher in Fig. 17 (a. S. 107) von der Aussenseite, in Fig. 18 im verticalen und in Fig. 19 im horizontalen Durchschnitt dargestellt ist. In der Mitte über der Feuerung befindet sich eine grosse eiserne Pfanne, welche mit 800 kg Kochsalz und der gleichen Menge Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,7 beschickt wird. Fig. 20 giebt die Seitenansicht derselben; das Salz wird durch die Thür A eingefüllt und die Säure aus dem Behälter bei D einfliessen gelassen. Die beim Erhitzen sich entwickelnde Salzsäure, welche aus B


Fig. 20.



entweicht, wird in hohen, thurmähnlichen Cylindern, die schon früher beschrieben wurden (Bd. I, § 68, Fig. 93), condensirt. Sobald die Masse in der Pfanne fest wird, bringt man sie in die seitlichen Rostöfen, durch welche die Flamme schlägt und wo die Reaction beendet wird. In einem Tage kann diese Operation zehnmal wiederholt werden; das erhaltene Sulfat ist natürlich nicht chemisch rein; die folgende Analyse giebt ein Bild seiner Zusammensetzung, welche je nach der Reinheit des Kochsalzes und der Temperatur wechselt:

Normales Natriumsulfat	95,275
Saures Natriumsulfat	1,481
Natriumchlorid	1,354
Calciumsulfat	0,923
Eisenoxyd und andere unlösliche Körper .	0,321
Wasser	0,187
	99,541

Die eben beschriebenen offenen Rostöfen haben mancherlei Nachtheile; die Salzsäure wird mit viel Luft verdünnt und ist daher schwierig vollständig zu condensiren, und ausserdem werden die Condensatoren leicht durch Russ und Staub verstopft. In einigen Fabriken wendet man daher geschlossene Oefen an, Fig. 21, in denen die Pfanne *A* an der Seite angebracht und der Rostofen *B* selbst mit einem Gewölbe von Backsteinen überdeckt ist, zwischen dem und der Decke des Ofens die Flamme spielt, deren Verbrennungsproducte in den Kamin gehen, während die Salzsäure durch die lange, irdene Röhre nach dem Condensationsthurme *C* geleitet wird. Bei dieser Einrichtung kommt es aber häufig vor, dass das Gewölbe wegen ungleichmässigen Erhitzens Risse bekommt, durch welche die Salzsäure in den Kamin entweicht, da in demselben durch den starken Luftzug der Druck geringer ist als in den Condensatoren.

Um diesen Missständen abzuhelfen, hat H. Deacon einen Ofen construirt, welcher in Fig. 22 (s. S. 112) im Verticaldurchschnitte dargestellt ist. Die Feuerung befindet sich einige Fuss unterhalb des überwölbten Rösters oder der Muffel, so dass, wenn ein Strom von heissen Gasen aufsteigt und um das Gewölbe streicht, dasselbe einen gewissen Widerstand findet. Hierdurch wird der Druck ausserhalb grösser als der im Inneren, was zur Folge hat, dass, selbst wenn auch die Decke Sprünge bekommt, keine Salzsäure in den Kamin entweichen kann, sondern im Gegentheil ein Theil der Verbrennungsproducte in die Muffel eindringt, deren Menge jedoch zu gering ist, um die Condensation der Säure zu verhindern.

Fig. 23 (s. S. 112) stellt den Horizontaldurchschnitt nach der Linie *AB* dar und zeigt, wie die Feuerungscanäle unter dem Ofen herlaufen. *B* ist ein Theil der Pfanne, in welchem das Kochsalz zuerst mit Schwefelsäure behandelt wird.

In den Sulfatöfen wird das Gemisch aus der Pfanne durch Handarbeit in die Rostöfen gescharrt und dann bis zum vollständigen Zersetzen mit langen, eisernen Schaufeln umgerührt. Um diese Handarbeit

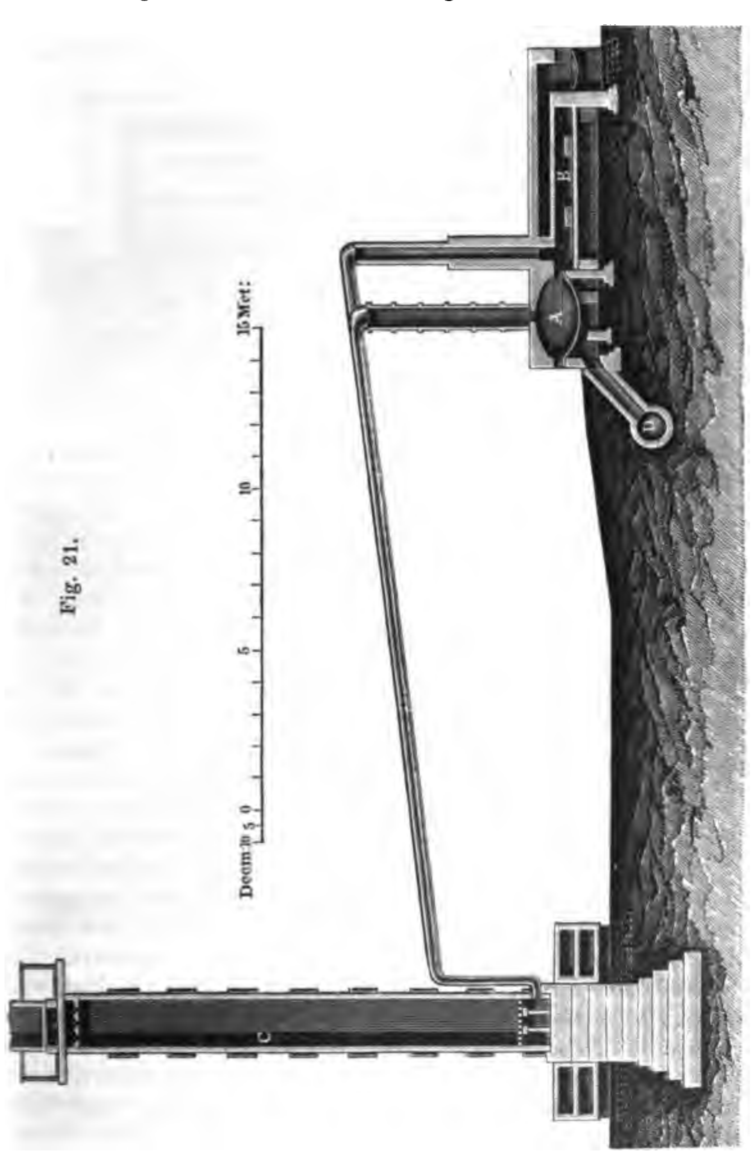


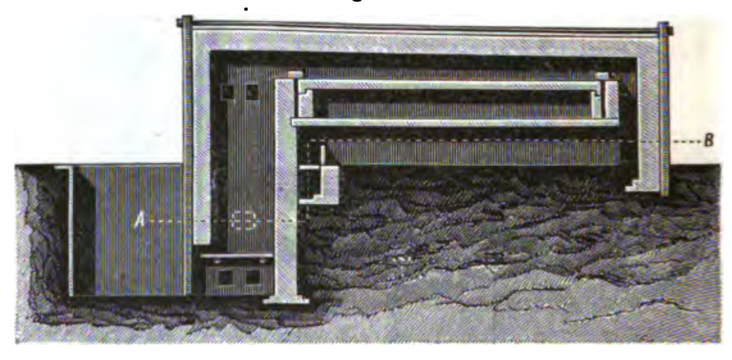
Fig. 21.

zu ersparen, haben Jones und Walsch einen Apparat construirt, der nur aus einer Pfanne besteht, in welcher die Operation von Anfang bis zu Ende vor sich geht, indem, wenn die erste Einwirkung der

Schwefelsäure vorbei ist, das Gemisch durch eine von der Dampfmaschine getriebene Rührvorrichtung bis zur Endreaction gemischt wird.

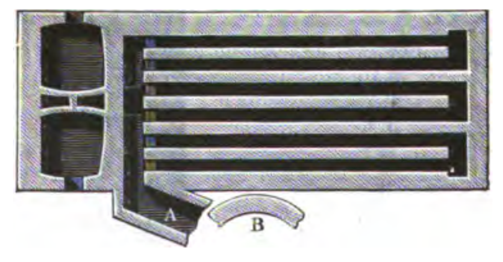
Eine weitere Verbesserung ist von Cammack und Walker vorgeschlagen worden, welche die Darstellung des Sulfates zu einem

Fig. 22.



ununterbrochenen Processe machen; der Ofen besteht aus einem, mit feuerfestem Thon ausgeschlagenen Cylinder, der sich um eine Achse dreht und einen Rührapparat enthält. Die Schwefelsäure und das Salz treten am einen Ende ein und am anderen kommt das fertige Sulfat heraus. Durch diese Einrichtung soll eine viel regelmässigere Entwickelung von Salzsäure bewirkt werden, welche dadurch viel leichter condensirt werden kann.

Fig. 23.



Sulfat wird auch nach dem Verfahren von Hargreaves und Robinson dargestellt, wobei die Darstellung der Schwefelsäure umgangen wird. Das Salz wird in porösen Klumpen in eiserne Kammern aufgeschichtet und darüber ein heisses Gemisch von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf geleitet. Um das Schwefeldioxyd völlig auszunutzen und den Process zu einem continuirlichen zu machen, wird eine Reihe von Kammern mit einander verbunden. Ist in der ersten die Zersetzung vollendet, so lässt man das Gasgemisch in die zweite Kammer eintreten, füllt die erste Kammer wieder mit Salz und macht sie nun zu der letzten etc. Das Sulfat bildet sich nach der Gleichung:

$$2 NaCl + SO_2 + H_2O + O = Na_2SO_4 + 2 HCl.$$

(78) **Darstellung der Rohsoda.** Um das Sulfat in Soda umzuwandeln, mischt man ungefähr 4 Theile davon mit eben so viel Kalk-

stein und 3 Thln. Steinkohlengries, welche Verhältnisse in verschiedenen Fabriken jedoch zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken und von der grösseren oder kleineren Reinheit der Materialien abhängen, namentlich von den benutzten Steinkohlen, von denen manche nur 4 und andere bis zu 18 Proc. Asche hinterlassen.

Das Gemisch wird in dem Salzofen, welcher in Fig. 24 von der Aussenseite, in Fig. 25 im Längsschnitte und in Fig. 26 im Quer-

Fig. 24.

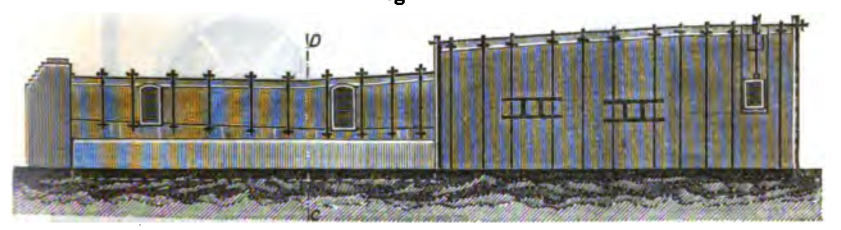


Fig. 25.

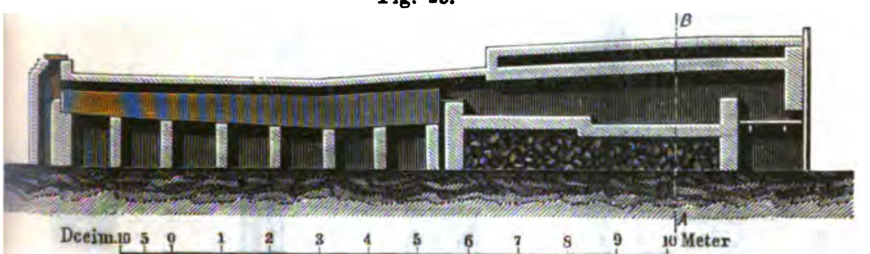


Fig. 26.

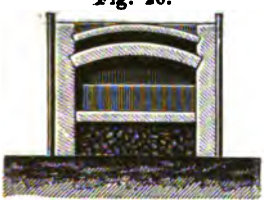
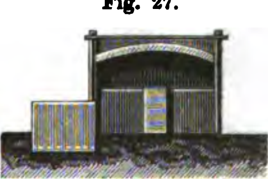


Fig. 27.



schnitte nach der Linie *AB* dargestellt ist, erhitzt. Mit demselben sind die zur Concentration der Sodalösung dienenden Pfannen, deren Querschnitt nach der Linie *CD* Fig. 27 zeigt, verbunden. Die hintere Abtheilung des Ofens dient zum Vorwärmen der Mischung, und in der vorderen, die in der Nähe der Feuerung liegt, wird die Reaction beendet. Man erhält so eine geschmolzene, schwarze Masse, welche Rohsoda genannt wird.

Statt dieser Oefen wendet man in England auch rotirende Oefen (Revolveröfen) an, dieselben bestehen aus einem gusseisernen Cylinder *B*, Fig. 28 (a. f. S.), der mit feuerfesten Steinen ausgefüttert und horizontal

um eine Achse drehbar ist. Durch den Cylinder schlägt die Flamme des Ofens *A*. Man erspart so jede Handarbeit und kann grössere Massen von

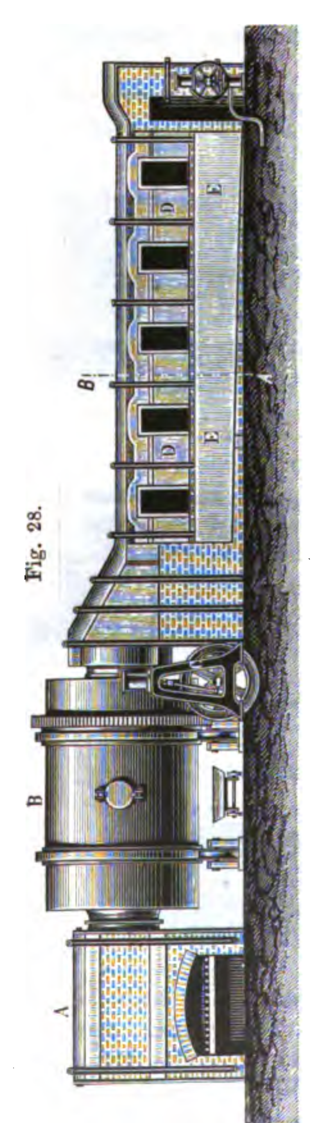


Fig. 28.

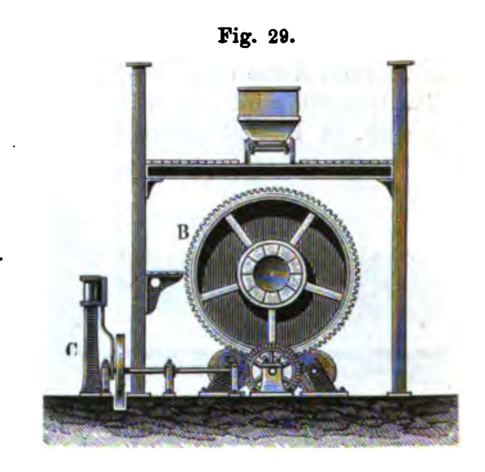


Fig. 29.

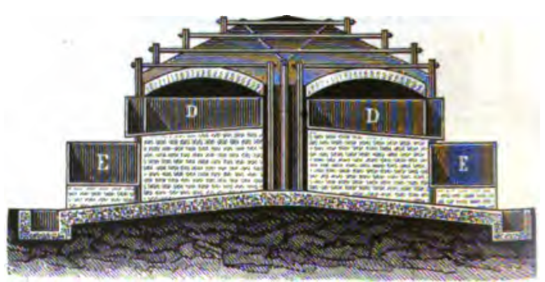


Fig. 30.

Rohsoda darstellen, es werden da auf einmal 1500 kg Sulfat verarbeitet. Man lässt den Cylinder durch die Maschine *C*, Fig. 29, sich erst langsam, und nach und nach schneller drehen, bis er fünf bis sechs Umdrehungen in der Minute macht. Nach zwei Stunden ist die Umsetzung beendet, worauf man einen Schieber öffnet und die geschmolzene Masse in auf Rädern stehende, viereckige, eiserne Kästen auslaufen lässt. Fig. 30 zeigt den Querschnitt nach der Linie *AB* der mit dem Ofen verbundenen Abdampfpfannen. Eine verbesserte Form dieser Oefen ist in Fig. 31 und 32 (S. 116) dargestellt; der Cylinder *F* wird durch die Gasflamme eines Siemens'schen Ofens erhitzt und die Verbrennungsproducte gehen dann durch den Regenerator *O O*.

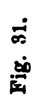
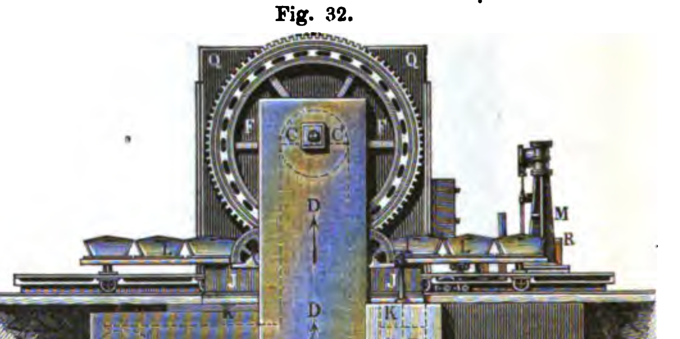


Fig. 31.

Die Rohsoda besteht der Hauptsache nach aus einem Gemisch von Natriumcarbonat und Calciumsulfid, enthält aber nebenbei noch viele andere Körper, die sich theils während der Reaction bilden oder

Fig. 32.



in den Materialien als Verunreinigungen schon enthalten sind. Die folgende Tabelle enthält Analysen von drei Sorten von Rohsoda, I. einer englischen, welche von Kynaston, II. einer deutschen, welche von Stohmann, und III. einer französischen, die von Kolb untersucht wurde:

	I.	II.	III.
Natriumcarbonat	36,88	44,41	44,79
Natriumsulfat	0,39	1,54	0,92
Natriumchlorid	2,53	1,42	1,85
Natriumsilicat	1,18	—	1,52
Natriumaluminat	0,69	—	1,42
Calciumsulfid	28,68	30,96	29,96
Kalk	9,27	8,35	9,68
Calciumcarbonat	3,31	3,20	5,92
Eisenoxyd	2,66	1,75	1,21
Kohle	7,00	5,32	1,20
Calciumsulfit	2,18	—	
Magnesia	0,25	0,10	
Magnesiumsilicat	—	—	
Alaunerde	1,13	0,79	1,51
Wasser	0,22	—	
Eisensulfid	0,37	—	
Kieselsäure	—	0,89	
Sand	0,90	2,20	
Ultramarin	0,96	—	
	98,60	100,93	100,00

(79) **Reinigung der Rohsoda.** Die Rohsoda wird mit Wasser ausgelaugt, welche das Natriumcarbonat und andere lösliche Salze aufnimmt und Calciumsulfid, Kalk und andere unlösliche Körper zurücklässt. Man sucht natürlich eine möglichst gesättigte Lauge zu gewinnen, um beim Abdampfen so viel als möglich an Kohlen zu ersparen. Die in Stücke zerschlagene Rohsoda wird in eine Reihe durch Röhren mit einander verbundener Kästen gebracht; man lässt das Wasser zuerst in den Kasten eintreten, der schon ziemlich erschöpft ist, von da fliesst es in die anderen, welche Soda, die noch nicht so stark ausgelaugt ist, enthalten, und kommt endlich in dem letzten mit frischer Rohsoda zusammen und sättigt sich hier vollständig. Die Lauge wird dann in eisernen Pfannen, welche durch die abziehende Hitze der Sodaöfen erwärmt werden und die in Fig. 24, 25, 27, 28, 30 und 31 angegeben sind, eingedampft. Die Flamme und die heissen Gase streichen über die Flüssigkeit, und das sich ausscheidende gewässerte Salz, $Na_2CO_3 + H_2O$, wird herausgeschöpft, getrocknet und in Oefen calcinirt.

Die grösste Menge wird so in den Handel gebracht; eine kleinere wird auf krystallisirte Soda verarbeitet.

Die Mutterlauge enthält viel Aetznatron, welches nicht ursprünglich in der Rohsoda enthalten ist; denn behandelt man sie mit Weingeist, so geht kein Aetznatron in Lösung; dasselbe entsteht erst beim Auslaugen durch die Einwirkung des Aetzkalkes auf das Natriumcarbonat. Um es in Soda zu verwandeln, lässt man die Mutterlauge über hohe Schichten von Koks laufen, über welche von unten ein heisses Gemisch von Luft und Kohlendioxyd, das man durch Brennen von Kalkstein erhält, strömt und wodurch auch das in der Lauge gewöhnlich enthaltene Natriumsulfid in Carbonat verwandelt wird.

(80) **Darstellung von Aetznatron.** Ist die Mutterlauge sehr reich an Aetznatron, so verarbeitet man sie auf dieses, und beabsichtigt man, statt calcinirter Soda hauptsächlich Aetznatron aus der Rohsoda zu gewinnen, so setzt man bei der Darstellung des letzteren mehr Kalk zu, schmilzt länger und laugt mit Wasser von 50° aus.

Die Mutterlauge enthält lösliches Eisennatriumsulfid, welches sie roth färbt, und wird daher Rothlauge genannt. Sie wird in eisernen Pfannen eingedampft, bis die Temperatur auf etwa 155° gestiegen ist; man setzt dann Chilisalpeter hinzu, um die Sulfide und Cyanverbindungen, welche stets vorhanden sind, zu oxydiren; dabei tritt eine Entwickelung von Ammoniak und Stickstoff ein; ausserdem scheidet sich Graphit auf der Oberfläche aus, welcher beim weiteren Erhitzen wieder verschwindet.

Statt dieser Methode wird jetzt allgemein eine von Helbig vorgeschlagene benutzt; die Rothlauge wird so stark eingedampft, dass

die Cyanverbindungen sich von selbst unter Ammoniakentwickelung und Abscheidung von Graphit zersetzen; man erhitzt dann zur Rothgluth und bläst einen Luftstrom durch die geschmolzene Masse, bis die Sulfide vollständig oxydirt sind. Nachdem sich das Eisenoxyd abgesetzt hat, schöpft man die obere farblose Schicht ab.

Um hochgradiges Aetznatron, welches zur Fabrikation feinerer Seifen gebraucht wird, darzustellen, wird meistens noch das alte Verfahren, Sodalösung mit Kalk zu zersetzen, angewandt. In der Praxis wusste man schon lange ganz gut, dass selbst bei verdünnten Lösungen innerhalb der technisch möglichen Grenzen eine vollständige Umwandlung des Carbonates in Aetznatron nicht möglich ist. Gewöhnlich wendet man eine Sodalösung vom specif. Gew. 1,12 an, welche etwa 12 Proc. Carbonat enthält, wobei auf 100 Thle. drei bis vier unzersetzt bleiben; aber selbst, wenn die Lösung sechsmal verdünnter ist, werden nur 99 Proc. in Aetznatron verwandelt[1]).

(81) Verarbeitung der Sodarückstände. Der beim Auslaugen der Rohsoda bleibende Rückstand enthält stets Soda, welche sich nicht vollständig auswaschen lässt; sonst besteht derselbe der Hauptsache nach aus Calciumsulfid und Calciumcarbonat, Aetzkalk, unverbrannter Kohle, Aschenbestandtheilen, Sand u. s. w., ein lästiges, fast werthloses Nebenproduct, welches, da jede Tonne Soda 1,5 Tonnen dieses Rückstandes liefert, in der Nähe der Fabriken gewöhnlich auf Haufen gestürzt wird, die nach und nach zu Bergen anwachsen und so werthvolles Land unverwerthbar machen. In Fabriken, die von der See nicht zu weit entfernt sind, wird es darin versenkt; aber in den meisten Fällen ist dieses nicht möglich und die Aufspeicherung bringt mancherlei Uebelstände mit sich; unter dem Einfluss der Luft und des Regens erleidet das Calciumsulfid Zersetzung; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, welcher die Umgegend verpestet, Schwefel scheidet sich aus, und es bilden sich Calcium- und Natriumsalze der schwefligen Säure und der Thioschwefelsäure. Der freie Schwefel vereinigt sich mit einem Theile des Calciumsulfides zu löslichen Polysulfiden, und alle die löslichen Verbindungen werden durch Regen ausgewaschen; am Fusse der Haufen fliesst daher eine gelbe, übelriechende Flüssigkeit ab, welche Flüsse und Quellen verunreinigt.

Man hat daher versucht, diese Missstände zu vermeiden, und um so mehr, als beim Leblanc'schen Verfahren aller Schwefel, der in die Fabrikation als Schwefelsäure eintritt, vollständig verloren geht, seine Wiedergewinnung aber für die Fabrikanten von grosser Wichtigkeit ist.

Dieselbe wird im Grossen nach verschiedenen Verfahren ausgeführt[2]). Nach dem L. Mond'schen Verfahren lässt man die Rückstände in den

---

[1]) Lunge und Schmid, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 3286. — [2]) Ber. d. Entwickl. d. chem. Industrie, S. 469.



Auslaugekästen, deren Zahl verdreifacht wird, und bläst in sie durch den durchlöcherten Boden einen Luftstrom ein, wobei sich die Masse unter starkem Erhitzen oxydirt. Sie wird dann mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand wiederholt der obigen Operation unterworfen. Die Laugen, welche die oben erwähnten Zersetzungsproducte enthalten, werden mit Salzsäure versetzt, wodurch Schwefel niederfällt, ohne dass sich Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd entwickeln, wenn man bestimmte Bedingungen festhält, die durch die Praxis festgestellt werden müssen.

Nach Mond sollen die Laugen auf 1 Mol. Thiosulfat 2 Mol. Calciumpolysulfid, wie CaS_2, CaS_3 u. s. w., enthalten:

$$CaS_2O_3 + 2\,CaS_3 + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 8\,S.$$

Man kann auf diese Weise 60 Proc. des Schwefels wieder gewinnen; in der Praxis erhält man aber gewöhnlich nicht mehr als 40 Proc.

Ein anderes Verfahren besteht darin, die Rückstände mit einer Lösung von Magnesiumchlorid zu erhitzen, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S.$$

Indem man den Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd zusammenbringt, erhält man freien Schwefel:

$$2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O.$$

Um dabei die Bildung von Pentathionsäure (Bd. I, § 248) zu vermeiden, leitet man die Gase in eine Lösung von Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid, oder lässt letztere durch einen Thurm tropfen, den die Gase durchströmen. Die Wirkung der Chloride ist nicht aufgeklärt.

Die erhaltene Magnesia dient bei der Darstellung von Kaliumchlorat oder Natriumchlorat, oder man verwandelt sie wieder in das Chlorid, indem man den Rückstand von der Darstellung des Schwefelwasserstoffes mit Schwefeldioxyd behandelt:

$$CaCl_2 + MgO + SO_2 = CaSO_3 + MgCl_2.$$

Das unlösliche Calciumsulfit benutzt man zur Darstellung des sauren Salzes, welches technische Verwendung findet (§ 110).

Soda wird auch im Grossen gewonnen bei der Verarbeitung von Kryolith, $Al_2F_6 + 6\,NaF$, ein in Grönland in mächtigen Lagern vorkommendes Mineral, welches fein gemahlen, mit Kreide gemischt, geglüht wird, wobei folgende Zersetzung stattfindet:

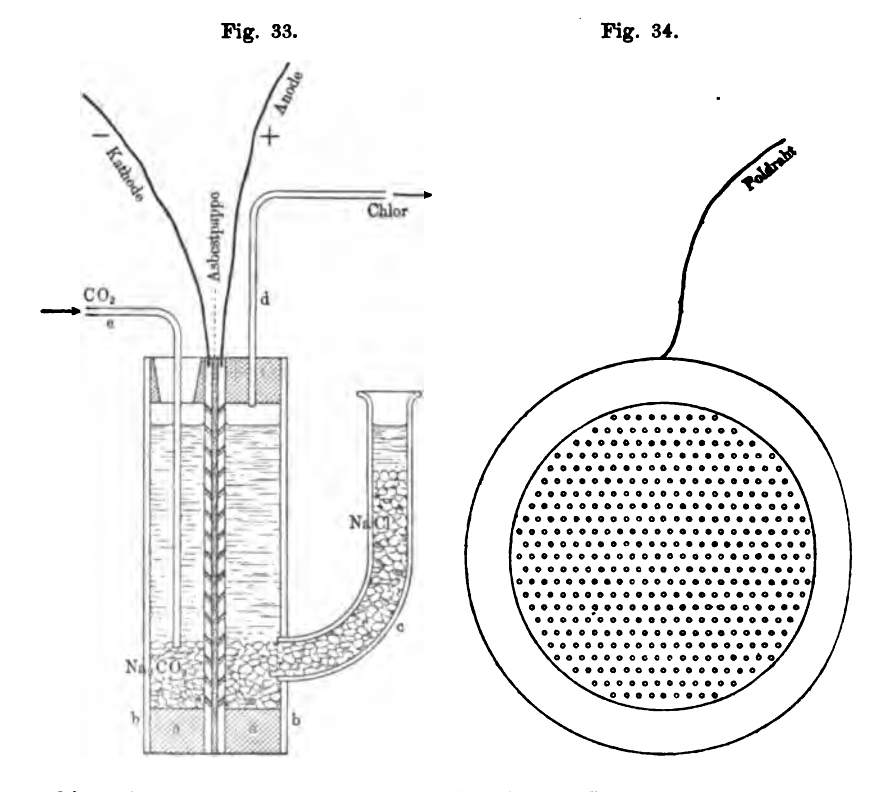
$$Al_2F_6 + 6\,NaF + 6\,CaCO_3 = Al_2O_3 . 3\,Na_2O + 6\,CaF_2 + 6\,CO_2.$$

Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, welches das lösliche Natriumaluminat aufnimmt und Calciumfluorid zurücklässt. Man leitet dann Kohlendioxyd in die Lösung, welche Thonerde ausscheidet, die auf Aluminiumsulfat verarbeitet wird, während durch Abdampfen der Flüssigkeit Soda resultirt.

Auch die in den Natronseen Aegyptens vorkommende Trona (s. S. 75) wird in den Handel gebracht.

Es ist schon gelegentlich der Darstellung von Aetznatron darauf hingewiesen worden, dass dasselbe auch durch elektrolytische Zerlegung von Kochsalz erhalten werden kann. Diese Zersetzung wird heute im grossen Maassstabe zur Erzeugung von Soda durchgeführt;

Fig. 33. Fig. 34.



hierauf beziehen sich eine grössere Anzahl von Patenten. Zur Demonstration dieses Verfahrens hat W. Hempel[1]) den in Fig. 33 u. 34 abgebildeten Apparat construirt.

Es besteht die Kathode, durch welche der Strom eintritt, aus einer kreisförmigen, durchlochten Kohlenscheibe und die Anode aus einer ebenso grossen, durchlochten Eisenscheibe. Zwischen beiden Elektroden ist eine Asbestplatte eingeklemmt. Durch zwei Porcellanringe *aa* und zwei auf dieselben eingeklemmten Glasscheiben wird der Apparat vervollständigt. Durch das Rohr *c* wird von Zeit zu Zeit Kochsalzlösung zugeführt, während durch das Rohr *e* Kohlendioxyd eintritt. Aus dem

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2475.

Anodenraume entweicht durch *d* das Chlor, während der Kathodenraum Natriumcarbonat enthält. Zur Zersetzung von Kochsalz mit Hülfe dieses Apparates ist eine Spannung von rund 3 Volt und zur Ueberwindung des Polarisationsstromes eine solche von 2,5 Volt erforderlich. Bei einer Stromstärke von 1,7 Amp. konnte Hempel 0,93 g Cl pro Stunde abscheiden.

Ammoniaksodaprocess.

Der Verlust an Schwefel und die anderen Nachtheile, welche das Leblanc'sche Verfahren hat, veranlasste die Chemiker schon seit längerer Zeit, andere Methoden zur Darstellung von Soda zu ersinnen. Von allen bezüglichen Vorschlägen hat sich bislang nur einer als praktisch erwiesen, welcher jetzt ebenfalls zur Gewinnung grosser Mengen von Soda benutzt wird, und sich auf die schon lange bekannte Thatsache gründet, dass sich, wenn man eine Lösung von Kochsalz in Ammoniak mit Kohlendioxydgas sättigt, das saure Ammoniumcarbonat mit dem Natriumchlorid in schwer lösliches saures Natriumcarbonat und leicht löslichen Salmiak umsetzt:

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Das Natriumhydrocarbonat fällt als schwer lösliches krystallinisches Pulver aus.

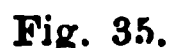
Der Ammoniaksodaprocess zerfällt in folgende Einzelprocesse[1]):

1. Brennen von Kalkstein und Gewinnung des Kohlendioxydes.
2. Bereitung der ammoniakalischen Kochsalzlösung.
3. Einleiten von Kohlendioxyd in dieselbe und Fällung des sauren Natriumcarbonates.
4. Trennung desselben von der Mutterlauge, entweder durch Filtration oder mittelst Centrifugen.
5. Ueberführung des sauren Natriumcarbonates in neutrales Salz.
6. Wiedergewinnung von Ammoniak aus der Salmiaklauge, durch Destillation derselben mittelst Kalk.
7. Die Verarbeitung der Endlaugen.

Der erste Process geschieht in den sogenannten Kalköfen. Die Darstellung des Kohlendioxydes liefert zugleich den zum Process 6 erforderlichen Kalk. Das Absaugen des Kohlendioxydes geschieht mit Hülfe von Luftpumpen. Auf 100 Thle. Soda sind theoretisch ebenso viel Kalkstein erforderlich. In Wirklichkeit wendet man aber 200 bis 250 Thle. Kalkstein an, da ein Ueberschuss von Kohlendioxyd erforderlich ist. Zur Herstellung der ammoniakalischen Salzlösung sättigt man eine concentrirte Kochsalzlösung mit Ammoniakgas, welches in Colonnenapparaten vorgenommen wird, in welchen die Salzlösung von

[1]) Vergl. H. Schreib, Chem.-Zeitg. 1890, S. 30, 489.

oben einfliesst, das Ammoniakgas tritt von unten ein. Die ammoniakalische Salzlösung wird in Druckkessel übergeführt, aus welchen dieselbe in die Fällapparate gelangen. Da bei der Sättigung der ammoniakalischen Kochsalzlösung mit Kohlensäure Erwärmung eintritt, so ist es erforderlich, die Absorptionsgefässe abzukühlen. Die Ueberführung des sauren Natriumcarbonates in normales Carbonat (die Trennung des ersteren von der Mutterlauge wird durch Filtration bewirkt) geschieht durch Calcinirung in Oefen; das rückständige Product wird gemahlen und in dieser Form in den Handel gebracht. Die Wiedergewinnung des Ammoniaks aus der Salmiaklauge geschieht auf gewöhnliche Weise durch Zersetzung mit Kalkmilch. Die Versuche, aus dem gebildeten Chlorcalcium Salzsäure bezw. Chlor zu gewinnen, haben zu einem praktischen Ergebnisse noch nicht geführt. Das erste Patent zur Darstellung von Soda nach dem Ammoniakprocesse nahmen Dyar und Hemming in England im Jahre 1838. Diesem Patente folgten bald eine grosse Anzahl anderer. Das Verfahren selbst gelangte indess erst 1855 zur praktischen Ausführung und zwar durch Schlösing und Rolland in Puteaux bei Paris. Da die Anlage sich nicht rentirte, so wurde die Fabrikation aufgegeben. Einen neuen Aufschwung erhielt der Ammoniaksodaprocess im Jahre 1861 durch Solvay in Brüssel, seit dieser Zeit wird das Verfahren in verschiedenen Ländern mit grossem Erfolge betrieben.


Fig. 35.



Die Ursache, dass dieses anscheinend so einfache Verfahren so lange Zeit zur praktischen Ausbildung gebrauchte, liegt hauptsächlich in den mechanischen Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren, wie die Herstellung von luftdichten Apparaten, um jeden Ammoniakverlust zu verhüten, und einer Vorrichtung, welche gestattet, die ammoniakalische Salzlösung mit Kohlendioxyd unter Druck zu sättigen.

Nach Solvay nimmt man eine filtrirte Kochsalzlösung vom specif. Gew. 1,18, welche in einem Cylinder von Eisenblech mit Ammoniak beladen wird, welches durch einen durchlöcherten Boden von

unten einströmt. Wenn das specifische Gewicht auf 1,09 bis 1,2 gesunken ist, lässt man die warme Flüssigkeit durch ein Gefäss laufen, welches ein von kaltem Wasser durchflossenes Schlangenrohr enthält; von da geht die abgekühlte Flüssigkeit in einen Eisencylinder von 11 bis 16 m Höhe, in welchem eine Anzahl fein durchlöcherter, nach oben zulaufender und am Rande mit ausgeschnittenen Zähnen versehener Metallplatten regelmässig vertheilt sind. Unter jeder derselben liegt eine ebene Platte, die nur in der Mitte ein grösseres Loch hat. Am unteren Ende des Cylinders mündet eine Röhre, durch welche Kohlendioxyd unter einem Druck von zwei Atmosphären eingepumpt wird, Fig. 35. Jede halbe Stunde wird ein Theil der im unteren Theile des Cylinders befindlichen, gesättigten Flüssigkeit auf ein Vacuumfilter oder eine Centrifuge ablaufen gelassen und das fein krystallisirte Bicarbonat mit wenig Wasser gewaschen. Um es in Soda überzuführen, erhitzt man es in einem Calcinirofen, oder in eisernen Kesseln, die mit einer Rührwelle versehen sind, und leitet das entweichende Kohlendioxyd wieder in das Absorptionsgefäss. In anderen Fabriken sind die Einrichtungen verschieden.

Die ausführliche Beschreibung der verschiedenen Einrichtungen findet sich in Lunge's ausgezeichnetem Lehrbuche der Soda-Industrie (Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1894/96).

(82) Darstellung von Bicarbonat. Im Grossen erhält man das saure Natriumcarbonat aus krystallisirter Soda, welche man in grossen Krystallen auf hölzernen Gestellen in Bleikammern ausbreitet, und aus Kalkstein und Salzsäure entwickeltes Kohlendioxyd darüber leitet, welches langsam absorbirt wird:

$$Na_2CO_3 + 10\,H_2O + CO_2 = 2\,HNaCO_3 + 9\,H_2O.$$

Es wird demnach sehr viel Wasser frei, weshalb man keine reinen Krystalle anzuwenden braucht, da die Verunreinigungen vom Wasser weggewaschen werden. Um aus dem beim Ammoniaksodaprocess erhaltenen Bicarbonat das reine Salz darzustellen, löst man es in warmem Wasser unter Druck und lässt es durch Erkalten auskrystallisiren. Die Mutterlauge dient so lange zur Lösung neuer Mengen, bis sich in ihr eine grössere Menge der beigemischten Salze und Ammoniak angesammelt hat, worauf man sie zunächst zum Waschen des rohen Bicarbonates verwendet und schliesslich das Ammoniak abdestillirt [1]). Natriumbicarbonat findet sich im Handel als weisses Pulver oder in krystallinischen Krusten.

Es wird in der Arzneikunde angewandt; die grösste Menge aber wird zur Darstellung moussirender Getränke, wie Sodawasser, künstliche Mineralwässer u. s. w., benutzt.

J. J. Watts und W. A. Richards nahmen ein Patent (Englisches

[1]) Jarmay und Mond, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Ref. 18, 394.



Patent Nr. 13001) auf Darstellung eines krystallisirten Natriumdoppelsalzes von der Zusammensetzung $Na_2CO_3 . NaHCO_3 + 2 H_2O$, welches durch Herstellung einer wässerigen Lösung von Soda und Kohlensäure in richtigem Verhältniss und Auskrystallisiren oberhalb 35° C. entstehen soll[1]).

Der Umfang der Sodaindustrie und die Ausdehnung des Ammoniaksodaprocesses ergiebt sich aus folgenden Zahlen, welche Tonnen bedeuten, und wobei Aetznatron, krystallisirte Soda und Bicarbonat in wasserfreies Carbonat umgerechnet sind. Im Jahre 1882 wurden producirt in:

Grossbritannien	380 000	52 000
Frankreich	70 000	57 125
Deutschland	56 500	44 000
Oesterreich	39 000	1 000
Belgien	—	8 000
Vereinigte Staaten . . .	—	1 100
	545 500	165 225

Ueber den Verbrauch an Kochsalz zur Zersetzung desselben nach dem Leblanc'schen Verfahren und zur Ammoniaksodafabrikation, macht der General-Director der Chemischen Fabrik Rhenania, Aachen, Rob. Hasenclever[2]), folgende Angaben.

In Grossbritannien wurden Tonnen Kochsalz zersetzt für:

	1890:	1891:	1892:
Leblanc's Verfahren . . .	602 769	567 863	519 563
Ammoniaksoda	252 260	278 528	304 897

Nach Hasenclever existiren in Grossbritannien acht Ammoniaksodafabriken mit einer Jahresproduction von 200 000 t.

(83) Natriummonosulfid, Na_2S, kann in manchen Fällen, wie bei der Darstellung von Wasserglas, Natriumthiosulfat u. s. w., technische Verwendung finden und wird nach Jean leicht auf folgende Weise erhalten. In einem Sodaofen werden 25 kg Natriumsulfat, 75 kg Baryumsulfat, 10 kg Holzkohle und 15 kg gesiebte Steinkohle erhitzt, bis eine Probe mit Wasser eine barythaltige Lösung giebt. Die zusammengesinterte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und das in der Lösung enthaltene Baryumsulfid durch Natriumsulfat gefällt. Die klare Lösung wird dann zur Krystallisation oder zur Trockne eingedampft. Der Zusatz von Baryumsulfat, das stets wiedergewonnen und zu einer neuen Operation benutzt werden kann, hat den Zweck, das

[1]) Ueber eine neue Darstellungsweise von saurem Natriumcarbonat und Schwefelnatrium (durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Sodalösung) von J. Sauerschnig, vergl. Chem.-Zeitg. 14, 1569. — [2]) Chem. Industrie 1893.

Schmelzen der Masse zu verhindern, wodurch das Auslaugen sehr erleichtert wird.

Sättigt man eine Lösung von Aetznatron in der vierfachen Menge Weingeist mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich Natriumhydrosulfid, NaSH. Auf Zusatz der gleichen Menge von alkoholischem Natron scheidet sich Natriummonosulfid als krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen löst; beim Erkalten krystallisiren lange farblose Prismen von $Na_2S + 6H_2O$ aus, wenn die Krystallisation bei einer Temperatur von 18 bis 22° stattfindet, bei höherer Temperatur entsteht ein Hydrat von der Zusammensetzung $Na_2S + 5^1/_2 H_2O$. Durch Umkrystallisiren des ersteren Hydrates aus starkem Alkohol erhält man ein solches mit 5 Mol. Wasser.

Indem man die weingeistige Lösung mit der erforderlichen Menge Schwefel erwärmt, erhält man folgende Verbindungen [1]):

Natriumdisulfid, $Na_2S_2 + 5H_2O$, bildet schwefelgelbe, strahlig vereinigte Krystalle.

Natriumtrisulfid, $Na_2S_3 + 3H_2O$, scheidet sich beim Erkalten in dunkel goldgelben, concentrisch gruppirten Krystallen aus.

Natriumtetrasulfid, $Na_2S_4 + 8H_2O$, ist in Weingeist äusserst löslich und wird aus der concentrirten Lösung beim starken Abkühlen in orangerothen Krystallen erhalten.

Natriumpentasulfid, $Na_2S_5 + 8H_2O$, bildet dunkel orangegelbe Krystalle. Kocht man seine wässerige Lösung mit Bleihydroxyd, so bilden sich zunächst Bleisulfid, Aetznatron und freier Schwefel; letztere wirken dann unter Bildung von Natriumthiosulfat auf einander ein, so dass folgende Gleichung das Endresultat darstellt:

$$Na_2S_5 + 3Pb(OH)_2 = Na_2S_2O_3 + 3PbS + 3H_2O.$$

Das Tetrasulfid giebt eine ähnliche Reaction, aber das Endproduct enthält freies Natron.

Natrium und Stickstoff.

(84) Natriumamid, NH_2Na. Diese Verbindung, welche Gay-Lussac und Thénard [2]) entdeckten, entsteht, wenn man trockenes Ammoniak über geschmolzenes Natrium leitet. Das Metall bedeckt sich mit grünblauen Tropfen, welche abfliessen, bis das Metall vollständig in das Amid verwandelt ist, das nach dem Erkalten eine grünliche oder röthliche, krystallinische Masse bildet, welche, in einem Strome von Kohlendioxyd erhitzt, zum Glühen kommt unter Bildung von Aetznatron und Cyanamid:

$$2NH_2Na + CO_2 = CN.NH_2 + 2NaOH.$$

[1]) Böttger, Ann. Chem. Pharm. 223, 335. — [2]) Rech. phys. chem. 1, 354.

Erkennung und Bestimmung des Natriums.

(85) Natriumverbindungen lassen sich sehr leicht an der gelben Farbe erkennen, welche sie der Bunsen'schen Gasflamme oder einer nicht leuchtenden Flamme ertheilen. Diese Flammenfärbung wurde schon von Marggraf 1759 beobachtet und als Unterscheidungsmerkmal der Kochsalzbasis von gewöhnlichem Alkali, welches die Flamme violett färbt, hervorgehoben. Das Spectrum der gelben Flamme besteht aus zwei gelben Linien, welche mit Fraunhofer's Linie *D* im Sonnenspectrum zusammenfallen; dieselben liegen so nahe zusammen, dass sie im gewöhnlichen Spectroskope als eine Linie erscheinen.

Diese Spectralreaction ist die empfindlichste, welche man kennt. Wenn die Flammentemperatur sehr hoch ist und man viel Substanz anwendet, so zeigen sich in der nächsten Umgebung der Linie Spuren eines continuirlichen Spectrums, und schwache, in der Nähe liegende Linien anderer Stoffe werden dadurch verdeckt und erscheinen erst, wenn die gelbe Linie zu verlöschen beginnt. Die leichter flüchtigen Natriumsalze zeigen die Reaction natürlich am deutlichsten; aber auch feuerbeständige, wie die borsauren, phosphorsauren und kieselsauren Salze geben sie. Nach den Versuchen von Kirchhoff und Bunsen kann man so noch weniger als $^1/_{3\,000\,000}$ mg eines flüchtigen Natriumsalzes erkennen. Bei einer solchen Empfindlichkeit ist es begreiflich, dass diese Reaction nur selten in glühender atmosphärischer Luft fehlt; denn die Erde ist auf mehr als zwei Drittel ihrer Oberfläche mit einer Kochsalzlösung bedeckt, welche durch die sich auf einander stürzenden Wellen fortwährend zerstäubt wird, und die Meerwassertröpfchen werden vom Winde fortgetragen und hinterlassen beim Verdunsten kochsalzhaltige Sonnenstäubchen, die fast nie in der Luft fehlen; alle Körper, welche der Luft ausgesetzt sind, zeigen daher die Natriumreaction; glüht man einen feinen Platindraht, bis er die Linie nicht mehr giebt und setzt ihn einige Stunden der Luft aus, so zeigt er die Reaction wieder auf das Deutlichste, und dieses geschieht augenblicklich, wenn man ihn durch die Finger zieht.

Das Absorptionsspectrum des Natriumdampfes wurde von Roscoe und Schuster untersucht; bei einer niederen Temperatur erscheint zuerst eine Reihe von Streifen in Blau, bald darauf solche in Roth und Gelb bis zu den *D*-Linien, welche sich ausbreiten und eine Reihe feiner Streifen in Orange verdecken. Bei Rothgluth tritt vollständige Absorption in Roth, Grün und theilweise in Blau ein; die *D*-Linien sind sehr breit.

Bei der Analyse wird Natrium sehr häufig zusammen mit Kalium erhalten; die Trennung des letzteren ist schon beschrieben worden und ebenfalls, wie man in einem Gemisch der Chloride beider Salze die Menge durch indirecte Analyse ermitteln kann (§ 50). Will man das

Natrium direct bestimmen, so verfährt man am besten nach Bunsen's Methode und dampft die weingeistige Lösung von Natriumplatinchlorid und Platinchlorid in einen Kolben ein, füllt letzteren mit Wasserstoff und setzt diesen dem Lichte aus; es bilden sich dann Salzsäure, metallisches Platin und Natriumchlorid, das man mit Wasser auszieht, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand schwach glüht. Da Natriumchlorid ziemlich leicht flüchtig ist, so zieht man häufig vor, es durch Erhitzen mit reiner Schwefelsäure in das schwerer flüchtige Natriumsulfat zu verwandeln.

Das Atomgewicht des Natriums ist von Stas auf das Sorgfältigste bestimmt worden. Zehn Versuche ergaben, dass 100 Thle. Silber 54,206 bis 54,209 Thle. Natriumchlorid fällen, oder im Mittel 54,2078, woraus sich das Atomgewicht zu 22,99 berechnet.

Lithium.

Li = 7,01.

(86) Im Jahre 1817 entdeckte Arfvedson in Berzelius' Laboratorium ein neues Alkali, welches der Letztere, da es in Silicaten, wie Petalit, Spodumen und Lepidolith, aufgefunden wurde, Lithion nannte (λίθος, Stein [1]).

Als wesentlicher Bestandtheil kommt Lithium in grösserer Menge in verschiedenen Mineralien vor, wie Triphylin, $(LiNa)_3PO_4 + (FeMn)_3(PO_4)_2$, der 1,6 bis 3,7 Proc., und Amblygonit, $3(LiNaF + 2Ab_2(PO_4)_2$, welcher 3,3 bis 4,7 Proc. Lithium enthält. Lithium findet sich auch in vielen Silicaten; Petalit enthält 1,3 bis 1,7 Proc., Spodumen 1,7 bis 2,7 Proc. und Lepidolith 0,6 bis 2,7 Proc. des Metalles; eine grosse Anzahl anderer Silicate enthalten kleinere Mengen. Bunsen und Kirchhoff haben zuerst nachgewiesen, dass das Lithium in der Natur sehr verbreitet und nicht nur auf das Mineralreich beschränkt ist. Sie und Andere zeigten, dass es in vielen Feldspathen, Kalksteinen, im Muschelkalk, Kryolith und fast allen Soolquellen und Mineralwässern enthalten ist. Berzelius hat es schon im Jahre 1822 in den Quellen von Karlsbad, Marienbad und Franzensbrunn aufgefunden [2]); reich an Lithium ist das Wasser der Murquelle in Baden-Baden, welches im Liter 0,295 g Lithiumchlorid enthält, und noch reicher ist das von Wheal-Clifford, einer Kupfermine bei Redruth in Cornwall, in welchem W. A. Miller 0,372 g Lithiumchlorid im Liter nachwies. Auch im Meerwasser und den Borsäurefumarolen Toscanas kommt Lithium vor, welches man auch neben Borsäure im Wasser des Todten Meeres aufgefunden hat.

Durch Verwitterung der Felsen gelangen Lithiumverbindungen in

---

[1]) Schweig. Journ. 22, 93; 34, 24. — [2]) Pogg. Ann. 4, 245.

den Boden; die Ackererde der Limagne d'Auvergne und die darauf wachsenden Pflanzen enthalten beträchtliche Mengen von Lithium; aber es ist auch sonst im Pflanzenreich sehr verbreitet und in vielen wilden und angebauten Pflanzen nachgewiesen worden, wie in Seetangen, Getreide, Cacao, Kaffee, Thee, Tabak und Reben. Nach Bunsen häuft es sich in den bei der Weinsäurefabrikation erhaltenen Mutterlaugen so sehr an, dass man es daraus in erheblichen Mengen gewinnen kann.

Merkwürdig ist, dass von Pflanzen, welche auf demselben Boden wachsen, einige Lithium aufnehmen, andere nicht; so hat man lithiumhaltige Salbei- und Thalictrum-Arten von einer lithiumfreien Winde umrankt gefunden (Focke[1]). Bei der Vegetation des Klees und Hafers können Lithiumsalze nicht Kaliumsalze ersetzen (Lucanus); auf Buchweizen und Sommerroggen wirken sie schädlich. Auf andere Pflanzen scheinen sie dagegen günstig zu wirken, so findet sich Lithium bei *Samolus Valerandi* um so reichlicher, je üppiger die Pflanze ist.

Von den Pflanzen gelangen Lithiumverbindungen in den thierischen Organismus, und können spectralanalytisch in der Milch, dem Blute und Fleische nachgewiesen werden.

Lithium ist auch in einigen Meteorsteinen aufgefunden worden[2]).

(87) Um Lithiumverbindungen darzustellen, benutzt man eines der oben erwähnten lithiumreichen Silicate, pulvert es fein und schmilzt es mit dem doppelten Gewicht Kalk zusammen. Die Schmelze wird mit Salzsäure behandelt und die Lösung mit Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand mit Kalk behandelt, um Alaunerde zu fällen, und aus dem Filtrat der Kalk durch Ammoniumoxalat niedergeschlagen; beim Abdampfen erhält man unreines Lithiumsulfat (Arfvedson und Berzelius).

Nach Troost[3]) nimmt man 10 Thle. Lepidolith, 10 Thle. Baryumcarbonat, 5 Thle. Baryumsulfat und 3 Thle. Kaliumsulfat, welche in einem Windofen zusammen geschmolzen werden. Es bildet sich eine zähe untere und eine leichtflüssige obere Schicht, welche letztere entweder abgegossen oder nach dem Erkalten losgelöst und mit Wasser ausgekocht wird, wobei hauptsächlich Kaliumsulfat und Lithiumsulfat in Lösung gehen. Diese wird durch Zusatz von Baryumchlorid in die Chloride verwandelt, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether behandelt, welches nur das Lithiumsalz löst.

Hat man Triphylin zur Verfügung, so bedient man sich der Methode von Hugo Müller[4]); man löst das Mineral in concentrirter Salzsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure, verdampft die

[1]) Naturforscher 1872, S. 307. — [2]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 120, 253. — [3]) Compt. rend. 43, 921. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 85, 251.



vom Rückstande abgegossene Lösung zur Trockne und kocht den gepulverten Rückstand mit Wasser aus. Die Lösung enthält die Chloride der Alkalimetalle, des Magnesiums und Mangans; um letztere zu entfernen, kocht man mit Kalkmilch bei Luftzutritt, filtrirt, wenn der Niederschlag schwarzbraun geworden ist, fällt aus dem Filtrat das Calcium durch ein Gemisch von Ammoniak und Ammoniumcarbonat, filtrirt wieder, dampft ein und erhitzt den Rückstand, bis der Salmiak vollkommen verjagt ist. Das Gemisch von Lithiumchlorid mit etwas Natriumchlorid kann man, wie oben angegeben wurde, durch Aether-Alkohol trennen, oder man kann auch aus der concentrirten Lösung, durch Zusatz von Ammoniumcarbonat, schwer lösliches Lithiumcarbonat fällen.

(88) Weder Arfvedson noch Gmelin gelang es, Lithium durch Elektrolyse zu erhalten, und Davy konnte auf diese Weise nur so wenig isoliren, dass er die Eigenschaften des Metalls nicht untersuchen konnte. In grösserer Menge wurde es 1855 von Bunsen und Matthiessen dargestellt. Ersterer beschreibt die Methode, welche sie benutzten, mit folgenden Worten: „Das reine Chlorlithium wird in einem möglichst dickwandigen, kleinen Porcellantiegel über der Lampe geschmolzen und durch einen Strom von vier bis sechs Kohlenzinkelementen zersetzt. Dieser Strom geht von einer Spitze aus Gaskohle durch das geschmolzene Chlorür in einen stricknadeldicken Eisendraht. Schon nach wenigen Secunden sieht man an dem unter die Oberfläche der Flüssigkeit tauchenden Eisendraht einen kleinen, geschmolzenen, silberweissen Regulus sich bilden, der am Drahte adhärirt und nach $2^1/_2$ bis 3 Minuten die Grösse einer kleinen Erbse erlangt. Um das Metall zu gewinnen, schiebt man einen kleinen, eisernen, flach löffelförmig vertieften Spatel durch das geschmolzene Chlorlithium, hebt mittelst desselben den flüssigen Regulus sammt dem darin stehenden Poldraht aus der Flüssigkeit hervor und entfernt den letzteren aus dem noch flüssigen Metalltropfen, der durch einen firnissartigen Chlorlithiumüberzug vor der Entzündung geschützt bleibt. Von dem in Steinöl abgekühlten Spatel lässt sich dann das Metallkorn leicht mit einem Federmesser ablösen. Da man diese Operation alle drei Minuten wiederholen kann, so lässt sich in kurzer Zeit eine ganze Unze Chlorlithium reduciren." Troost hat diese Methode etwas abgeändert; er zersetzt das Chlorid in einem gusseisernen Tiegel, welcher mit einem Deckel verschlossen ist; durch ein Loch im Deckel geht der negative Poldraht und durch eine andere Oeffnung ist ein Blechrohr eingefügt, welches bis zur Mitte des Tiegels hinabreicht und in welches eine Porcellanröhre eingeschoben wird, in welche der positive Pol mündet. Durch diese Anordnung wird vermieden, dass die Gasblasen von Chlor, welche sich am positiven Pole entwickeln, Lithiumchlorid fortschleudern. Das sich am negativen Pole absetzende Lithium braucht erst nach einigen Stunden gesammelt zu

werden, und man kann ausserdem durch die Porcellanröhre von Zeit zu Zeit neues Lithiumchlorid nachfüllen.

Güntz[1]) hat nachgewiesen, dass die Ausbeute an Lithium um so grösser ist, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Er schmilzt daher gleiche Theile von Chlorlithium und Chlorkalium; die Schmelztemperatur des Chlorlithiums beträgt circa 600°, die des Gemisches etwa 380°. Unter Anwendung von Kohle-Eisen-Elektroden geht die Zersetzung, bei einem Strome von 20 Volt und 10 Amp., rasch vor sich. Das erhaltene Lithiummetall enthält 1 bis 2 Proc. Kalium.

Lithium kann nicht wie Kalium oder Natrium durch Erhitzen des Carbonates mit Kohle oder des Hydroxydes mit Eisen erhalten werden, da es sich nur in einem Strome von Wasserstoff bei stärkster Rothgluth verflüchtigt (Troost).

Lithium ist ein silberweisses Metall, welches, wenn man es im geschmolzenen Zustande zwischen zwei Glasplatten presst, den Glanz von polirtem Silber zeigt. Es ist härter als Natrium und sehr zähe, hat das specif. Gew. 0,5936 und ist daher der leichteste aller festen Körper; auf Wasser geworfen zersetzt es dasselbe, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen, da sein Schmelzpunkt 180° ist. Gegen vollkommen trockenen Sauerstoff ist das Lithium indifferent, so dass es ohne Oxydation in einer Sauerstoffatmosphäre destillirt werden kann. In der elektrischen Spannungsreihe folgt es dem Natrium, da es elektronegativer als dieses ist.

Lithium und Sauerstoff.

(89) Lithiumoxyd oder Lithion, Li_2O. Trockener Sauerstoff lässt, wie bereits erwähnt, Lithium unverändert, und es kann an der Luft geschmolzen werden, ohne dass es anläuft; erst weit über 180° entzündet es sich und verbrennt mit höchst intensiver Lichterscheinung zu Lithiumoxyd, welches ein höheres Oxyd enthält, wodurch es gelblich gefärbt ist; reiner erhält man es durch Erhitzen von Lithiumnitrat in einer Silberschale; es bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche sich in Wasser langsam zu dem Hydroxyd $LiOH$ löst; diese Verbindung, welche man auch durch Kochen von Lithiumcarbonat mit Kalkmilch erhält, hat in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit Aetznatron. Lässt man die Lösung im luftverdünnten Raume verdunsten, so scheidet sich das wenig hygroskopische Hydrat $LiOH + H_2O$ aus[2]).

Salze des Lithiums.

(90) Lithiumchlorid, $LiCl$. Die Darstellung dieses Salzes ist schon oben angegeben worden; es ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol und krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in

---

[1]) Compt. rend. 117, 732. — [2]) Muretow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 331.

Würfeln oder Octaëdern. An der Luft zerfliesst es und aus der so erhaltenen Lösung scheiden sich allmälig grosse, quadratische, zugespitzte Säulen von der Formel $LiCl + 2H_2O$ ab. Es schmilzt bei Rothgluth, wobei sich etwas verflüchtigt; bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt sich ein kleiner Theil unter Abgabe von Salzsäure und Bildung des Hydroxydes.

Normales Lithiumsulfat, Li_2SO_4. Das wasserfreie Salz ist eine weisse, wenig hygroskopische Masse, welche rein salzig schmeckt; aus wässeriger Lösung krystallisirt es in dünnen, monoklinen Tafeln von der Formel $Li_2SO_4 + H_2O$. Löst man es in Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,6, so scheidet sich das saure Salz, $HLiSO_4$, in Prismen aus.

Lithiumnitrat, $LiNO_3$, krystallisirt bei 15° in wasserfreien Rhomboëdern, die mit Chilisalpeter isomorph sind; es ist sehr leicht löslich in Wasser, aus dem es unter 10° in zerfliesslichen Nadeln, $2LiNO_3 + 5H_2O$, krystallisirt.

Phosphate des Lithiums.

(91) Normales Lithiumphosphat, Li_3PO_4, unterscheidet sich von den Phosphaten der anderen Alkalimetalle dadurch, dass es sehr schwer löslich in Wasser ist, und gleicht in dieser Beziehung den Phosphaten der nächsten Gruppe der Metalle. Man erhält es durch Fällen eines Lithiumsalzes mit gewöhnlichem Natriumphosphat unter Zusatz von Natronlauge als körnigen, krystallinischen Niederschlag, oder wenn man ein Lithiumsalz einer flüchtigen Säure mit überschüssigem Natriumphosphat eindampft, als ein leichtes, amorphes Pulver, während es sich aus essigsaurer Lösung in Krystallen abscheidet. Es löst sich in 2539 Thln. reinem Wasser und in 3920 Thln. ammoniakhaltigem Wasser. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen ist es viel löslicher und wird aus dieser Lösung beim Erhitzen mit einem Aetzkali gefällt. In Salzsäure oder Salpetersäure ist es leicht löslich; Barytwasser fällt aus diesen Lösungen die Phosphorsäure als Baryumphosphat, und alles Lithium bleibt in Lösung (W. Mayer). Wenn man die salpetersaure Lösung eindampft und die freie Säure durch gelindes Erhitzen verjagt, so bleibt das zweifachsaure Salz, H_2LiPO_4, zurück, welches leicht löslich ist und beim Verdampfen über Schwefelsäure sich in zerfliesslichen Kryställchen ausscheidet. Erhitzt man es auf 200 bis 250°, so geht es in das saure Pyrophosphat, $H_2Li_2P_2O_7$, über, welches bei höherer Temperatur zu einem klaren Glase von Lithiummetaphosphat, $LiPO_3$, schmilzt.

C. Rammelsberg erhielt das normale Lithiumhypophosphat durch Vermischen einer Lösung von Chlorlithium mit Natriumhypophosphat im Verhältnisse von 2 : 1 Mol. in Form eines krystallinischen Niederschlages. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen das saure Lithiumhypophosphat.

Lithiumorthosilicat, Li_4SiO_4, entsteht, wenn man das Carbonat mit Kieselsäure zusammenschmilzt, da 1 Mol. Kieselsäure bei Anwendung von überschüssigem Carbonat immer 2 Mol. Kohlendioxyd austreibt. Das Salz wird durch Wasser zersetzt (Yorke).

Carbonate des Lithiums.

(92) Normales Lithiumcarbonat, Li_2CO_3, wird als ein körniges Pulver erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von Lithiumchlorid in eine Lösung von Ammoniumcarbonat in Ammoniakflüssigkeit giesst und erhitzt, so lange sich noch der Niederschlag vermehrt. 100 Thle. Wasser lösen nach Kremers bei 13° 0,769 Thle. und bei 102° 0,778 Thle. des Salzes, während Bewad fand, dass es leichter in kaltem als in heissem Wasser löslich ist, da sich in 100 Thln. Wasser bei 0° 1,539, bei 50° 1,181 und bei 100° 0,728 Thle. lösen[1]). Beim langsamen Verdampfen der Lösung erhält man es in krystallinischen Krusten oder durchsichtigen Kryställchen. Suspendirt man es in Wasser und leitet Kohlendioxyd ein, so lösen sich 5,25 Thle. des Salzes in 100 Thln. Wasser (Troost); beim Stehen an der Luft oder beim Erwärmen geht Kohlendioxyd fort, und das normale Salz scheidet sich wieder aus. Man benutzt dieses Verhalten zur Reindarstellung des Salzes. Durch längeres Glühen im Platintiegel bis zur hellen Rothgluth, unter Ueberleiten von Wasserstoffgas, geht das Lithiumcarbonat in Lithiumoxyd, Li_2O, über (W. Dittmar). Lithiumcarbonat wird in der Medicin als Mittel gegen Gicht gebraucht. Wie die Phosphate, so zeigen auch die Carbonate des Lithiums mehr Aehnlichkeit mit den entsprechenden Salzen der Metalle der nächsten Gruppe, als mit denen der anderen Alkalimetalle.

Erkennung und Bestimmung des Lithiums.

(93) Flüchtige Lithiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme prachtvoll roth, und ihr bestes Erkennungszeichen ist deren Spectrum, das aus einer schwachen, gelben Linie Liβ und einer sehr glänzenden, rothen Linie Liα besteht. In der sehr heissen Wasserstoffflamme, sowie im Funkenspectrum erscheint ausserdem noch eine blaue Linie, die einer Strontiumlinie sehr nahe liegt. An Sicherheit und Empfindlichkeit steht die Spectralreaction des Lithiums nur der des Natriums nach, und man kann mit ihr noch weniger als $^9/_{1000000}$ mg Lithiumcarbonat erkennen. Die meisten lithiumhaltigen Mineralien brauchen nur einfach in die Flamme gehalten zu werden, um die Linie α im intensivsten Glanze zu zeigen. Wo aber, wie in vielen Silicaten, der Gehalt an Lithium verschwindend klein ist, entzieht es

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, Ref. 406.

sich der unmittelbaren Beobachtung; in einem solchen Falle erwärmt und verdampft man eine Probe mit Flusssäure oder Ammoniumfluorid, befeuchtet mit Schwefelsäure, dampft ab und zieht die trockene Masse mit absolutem Alkohol aus, die Lösung wird nochmals eingedampft; dann extrahirt man wieder mit Alkohol und prüft den Rückstand, welcher nach dem Wiederverdampfen der Flüssigkeit zurückbleibt, mit dem Spectroskop.

Von Kalium kann Lithium wie Natrium durch Platinchlorid getrennt werden, da es ein leicht lösliches Doppelsalz bildet. Zu seiner Trennung von Natrium benutzt man die Löslichkeit seines Chlorides in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether; Natriumchlorid ist darin nur spurenweise löslich; will man daher recht genaue Resultate erhalten, so behandelt man das zurückbleibende Lithiumchlorid nochmals mit dem Lösungsmittel [1]). Man kann auch eine indirecte Methode anwenden, indem man ermittelt, wie viel Silberchlorid aus einem bestimmten Gewichte der gemischten Chloride erhalten wird [2]).

Das Atomgewicht ist von K. Diehl durch Ermittelung des im reinen Carbonate enthaltenen Kohlendioxydes zuerst genauer bestimmt worden. Seine Resultate wurden später von Stas, durch Umwandlung des Chlorides in das Nitrat und Bestimmung des Chlorgehaltes des Lithiumchlorides, bestätigt.

Ammoniumverbindungen.

(94) Das Ammoniak wurde schon früher wegen seiner Aehnlichkeit mit den fixen Alkalien diesen angereiht und als flüchtiges Laugensalz bezeichnet. Im Anfange des Jahres 1808 entdeckte Seebeck, dass, wenn man Quecksilber in Ammoniakflüssigkeit bringt und einen elektrischen Strom durchleitet, das Metall aufschwillt und einen amalgamartigen Körper bildet. Dieselbe Beobachtung wurde fast gleichzeitig von Berzelius und Pontin gemacht, welche Davy davon benachrichtigten. Derselbe wiederholte diese Versuche und fand, dass man, statt des wässerigen Ammoniaks, mit Wasser befeuchteten Salmiak anwenden kann, und dass sich dieses Amalgam auch bildet, wenn man Kaliumamalgam zu einer concentrirten Salmiaklösung bringt. Hieraus zog er, wie Berzelius, den Schluss, dass das Ammoniak Sauerstoff enthalte und bei diesen Versuchen zu einem metallähnlichen Körper, den sie Ammoniak nannten, reducirt werde. Gegen diese Ansicht traten Gay-Lussac und Thénard 1809 auf; aus ihren Beobachtungen schlossen sie, dass sich das Ammoniak bei seiner Metallisirung mit Wasserstoff verbände, da das Amalgam schnell von selbst in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt und sahen darin eine Stütze

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 66, 79. — [2]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 102, 348.



für ihre Ansicht, dass Kalium und Natrium Wasserstoffverbindungen der Alkalien seien. Davy und Berzelius erwiderten darauf, dass der Wasserstoff aus dem noch anhängenden Wasser stamme, indem das Ammonium, wie andere Alkalimetalle, das Wasser zersetze. Der Ansicht, dass Ammoniak Sauerstoff enthalte, blieb Berzelius lange treu, und da dieses Element darin nicht nachweisbar war, nahm er an, dass der Stickstoff selbst das Oxyd eines noch unbekannten Elementes, des Nitricums, sei.

Die Schwierigkeit, die Analogie der Ammoniaksalze mit denen der Alkalimetalle zu erklären, besprach Ampère 1816, welcher zeigte, dass sie verschwinden, wenn man annehme, die ersteren enthielten an der Stelle eines Metalles einen aus einem Raumtheil Stickstoff und vier Raumtheilen Wasserstoff zusammengesetzten Körper, und demgemäss könne man den Salmiak oder das salzsaure Ammoniak als das Chlorid dieses Radicals betrachten. Berzelius schloss sich 1820 dieser Ansicht an; er betrachtete nun das wässerige Ammoniak als eine Lösung von Ammoniumoxyd, und nahm an, dass, wenn sich wasserfreies Ammoniak mit einem Säurehydrat (was wir jetzt Säure nennen) verbindet, das Ammoniak sich mit dem Wasserstoff des letzteren zu dem metallähnlichen Radical Ammonium vereinige, welches durch den Sauerstoff des Wassers zu einem Oxyd werde. Nach unserer heutigen Auffassung betrachten wir die Ammoniumsalze als Säuren, in welchen der Wasserstoff durch das Radical Ammonium, NH_4, ersetzt ist[1]). Dieselben sind isomorph mit denen des Kaliums und zeigen auch sonst die grösste Analogie mit diesen, sowie mit denen des Rubidiums und Cäsiums.

Die Bildung der Ammoniumsalze ist mit bedeutender Entwickelung von Wärme verbunden. Nach den Untersuchungen von Thomson[2]) werden beispielsweise bei der Vereinigung von Salzsäuregas mit Ammoniakgas pro Molecül 41910 Calorien, bei der Bildung von Bromammonium, aus Ammoniak und Bromwasserstoff, 45030, bei Jodammonium, aus Jodwasserstoff und Ammoniakgas, 43460 Calorien entwickelt. Bringt man die genannten Gase in wässeriger Lösung zusammen, so entwickeln sich bei:

Ammoniak	+	Wasser	mit	Chlorwasserstoff	+	Wasser	= 12270 W.-E.
„	+	„	„	Schwefelsäure	+	„	= 28150 „
„	+	„	„	Salpetersäure	+	„	= 12340 „

Es wurde schon in Bd. I (Stickstoff) ausgeführt, dass der Stickstoff in seinen Verbindungen fünfwerthig ist und die Annahme dreiwerthigen Stickstoffs nicht wahrscheinlich sei. Die Annahme des Radicals Ammonium bedingt auch die Annahme fünfwerthigen Stick-

[1]) Vergleiche Victor Meyer und Leco, ferner Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 233, 936; 10, 43, 309, 561, 964, 1152, 1634. — [2]) Pogg. Ann. 143, 354, 497.

stoffs. Das Ammoniumhydroxyd besitzt hiernach die Constitutionsformel:

$$N \begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \\ HO \end{cases}$$

und die Verbindung desselben mit Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Salpetersäure:

$$N \begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \\ Cl \end{cases} \qquad N \begin{cases} H.H \\ H.H \\ H.H \\ H.H \\ S.O_4 \end{cases} N \qquad N \begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \\ ONO_2 \end{cases}$$

Chlorammonium — Ammoniumsulfat — Ammoniumnitrat

Die Constitution der Metallammoniumverbindungen soll weiter unten besprochen werden.

Ammoniumamalgam. Dieser schon erwähnte Körper bildet sich, wenn man ein Stück feuchten Salmiak in eine Platinschale legt, etwas Quecksilber darauf giesst, welches man mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie in Verbindung bringt, und den Strom schliesst, indem man den positiven Pol mit dem Platin verbindet. Noch einfacher erhält man das Amalgam, wenn man Natriumamalgam, das 1 Proc. Natrium enthält, in eine concentrirte Lösung von Salmiak bringt. Das Quecksilber schwillt bis zum 20 fachen seines ursprünglichen Volumens auf und enthält dann 0,06 bis 0,09 Gew.-Proc. Ammonium. Dieses Amalgam bildet eine leichte, weiche, butterähnliche Masse, welche bei niedriger Temperatur krystallinisch wird und rasch, selbst bei — 29°, sich zersetzt unter Ausgabe von 2 Raumtheilen Ammoniak und 1 Raumtheil Wasserstoff. Von den Amalgamen der Alkalimetalle unterscheidet es sich dadurch, dass es die Salze von Silber und Kupfer nicht reducirt[1]), weshalb Einige angenommen haben, dass es nur eine Lösung von Ammoniak und Wasserstoff in Quecksilber sei. Gegen diese Annahme spricht indess der Umstand, dass diese Gase weder für sich noch gemischt in Quecksilber löslich sind.

Salze des Ammoniums.

(95) Ammoniumchlorid, NH_4Cl. Die Geschichte dieses unter dem Namen Salmiak bekannten Salzes ist schon unter Ammoniak gegeben worden. Es findet sich als Mineral in den Höhlungen und Spalten der Lava und den Fumarolen des Vesuvs, Aetna, Hekla und vieler anderer Vulcane und in der Nähe von in Brand gerathenen Steinkohlenlagern, wie an dem schon mehr als 100 Jahre brennen-

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 342.



den Berg bei Duttweiler; auch im Guano der Chinchainseln hat man Salmiak gefunden.

Der Salmiak diente früher als Ausgangspunkt für die Darstellung der Ammoniaksalze; jetzt aber gewinnt man diese gewöhnlich aus Ammoniakflüssigkeit oder Ammoniumsulfat, welche beide massenhaft fabricirt werden. Die Fabrikation des Salmiaks ist sehr einfach; man erhitzt Gaswasser und leitet das sich entwickelnde Ammoniak in verdünnte Salzsäure bis zur Sättigung, dampft ein und reinigt den sich ausscheidenden Salmiak durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Der Salmiak scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, welches als solches in den Handel kommt; oder man presst es noch im feuchten Zustande in Thonformen und erhält so die sogenannten Salmiakbrode. Die beste Reinigung für den Salmiak ist jedoch die Sublimation, und er findet sich daher meistens als sublimirter Salmiak im Handel. Das Sublimationsgefäss besteht aus zwei Hälften; die untere ist entweder eine halbkugelförmige Thonschale, welche in ein Eisengefäss mit Thon eingekittet wird, oder es besteht aus einem emaillirten, gusseisernen Kessel. Der Salmiak wird darin fest eingedrückt und dann eine Kuppel von Steinzeug, Blei oder Eisen aufgesetzt und mit Thon verkittet; dieselbe hat in der Mitte ein Loch, welches während der Sublimation offen bleibt. Reinen Salmiak erhält man auch, wenn man in dem beschriebenen Apparate ein Gemisch von Kochsalz und Ammoniumsulfat erhitzt, wobei Natriumsulfat zurückbleibt.

Das reine Ammoniumchlorid ist farblos, geruchlos und hat einen scharf salzigen Geschmack. Aus einer gesättigten, heissen Lösung krystallisirt es in federartig an einander gereihten, kleinen Octaëdern und anderen Gestalten des regelmässigen Systems, sowie Combinationen derselben, welche aber gewöhnlich mehr oder weniger verzerrt sind, und häufig trapezoëdrische Hemiëdrien zeigen, so dass die Krystalle dem hexagonalen oder tetragonalen System zugehörig erscheinen. Die häufig beobachteten Formen sind 2 O 2, ∞ O, ∞ O ∞, O, von welchen namentlich die erste auffallend verzerrt erscheint. Aus einer Lösung von Harnstoff scheidet sich der Salmiak in Würfeln ab. Wenn man ihn sublimirt und die Dämpfe rasch abkühlt, so erhält man ein lockeres, krystallinisches Pulver, Salmiakblumen genannt; der gewöhnliche, sublimirte Salmiak bildet eine durchscheinende, krystallinische Masse, die aus biegsamen Fasern besteht und so zähe ist, dass sie sich nur schwer pulvern lässt; um ihn als feines Pulver zu erhalten, dampft man eine heisse, concentrirte Lösung unter fortwährendem Umrühren ein.

In Wasser löst sich der Salmiak unter Temperaturerniedrigung; 30 Thle. mit 100 Thln. Wasser von 13,3° gemischt, erniedrigen die Temperatur auf — 5,1° (Rüdorff); 100 Thle. Wasser lösen bei[1]):

---

[1]) Alluard, Ann. Chem. Pharm. 133, 292.



0°	. . .	28,4 Thle.
10°	. . .	32,8 „
100°	. . .	77,2 „

Eine kochend gesättigte Lösung siedet bei 115°. In Alkohol ist er weniger löslich; 100 Thle. vom specif. Gew. 0,939 lösen bei 8° 12,6 und bei 56° 30,1 Thle.[1]). Das specifische Gewicht des Salmiaks ist 1,52; bei gewöhnlicher Temperatur ist er nicht flüchtig; kocht man ihn aber mit Wasser, so entweicht etwas Ammoniak und die vorher neutrale Lösung wird schwach sauer. Bei hoher Temperatur verdampft er vollständig und giebt einen farblosen Dampf, der nach Bineau das specif. Gew. 0,89 hat, was nahezu dem Volumgewicht 13,345 entspricht, während die Molecularformel NH_4Cl das Volumgewicht 26,69 erfordert. Aus der abnormen Dampfdichte hat man geschlossen, dass der Salmiakdampf ein Gemisch gleicher Molecüle von Ammoniak und Salzsäure ist, und diese Ansicht wurde zuerst von Pebal[2]) bestätigt, welcher Salmiakdampf in einem Strome von reinem Wasserstoff durch ein Diaphragma von Asbest diffundiren liess. Das leichtere Ammoniak ging natürlich schneller durch als der schwerere Chlorwasserstoff, was leicht durch neutrales Lackmuspapier nachzuweisen war, das vom diffundirten Gase gebläut und vom rückständigen geröthet wurde. K. v. Thann[3]) zeigte dann, dass, wenn man Ammoniak und trockenen Chlorwasserstoff über 350°, bei welcher Temperatur der Salmiak gasförmig ist, zusammenbringt, sich weder die Temperatur noch das Volumen der Gase ändert, was bei einer chemischen Verbindung von Gasen doch stets eintritt, und endlich beobachtete Marignac[4]), dass zur Verflüchtigung von Salmiak fast genau dieselbe Menge von Wärme erforderlich ist, welche frei wird, wenn Ammoniak und Salzsäure sich verbinden. Deville[5]) dagegen giebt diese Zersetzung des Salmiaks nicht zu, da dessen Dampfdichte bei 1000° constant bleibt, bei welcher Temperatur Ammoniak in seine Elemente zerfällt.

Um die Dissociation des Salmiaks in der Vorlesung zu zeigen, wendet man den Apparat von v. Thann an (Fig. 36 a. f. S.). Die Röhre *A* ist durch ein Asbestdiaphragma in zwei ungleiche Theile geschieden; der grössere enthält dicht beim Asbest etwas Salmiak. Man leitet dann durch die Röhre *a* und *b* Wasserstoff oder Stickstoff, die erst die Trockenröhre *c* passiren, durch den Apparat, erhitzt den Salmiak zu lebhaftem Verdampfen und beobachtet dann, dass das Lackmuspapier in *a'* gebläut und das in *b'* geröthet wird.

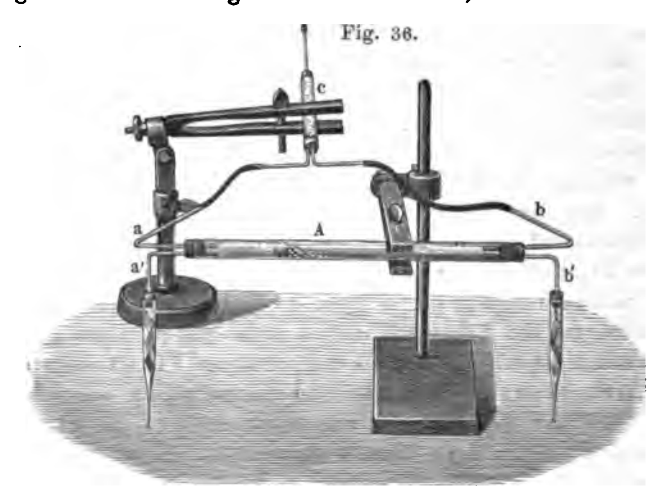
Bringt man fein vertheilten Salmiak, wie man ihn durch Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Ammoniak erhält, mit einem grossen Ueberschuss des letzteren bei niedrigerer Temperatur zusammen, so

---

[1]) Gerardin, Ann. Chim. Phys. [4] 5, 129. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 123, 199. — [3]) Ibid. 131, 129. — [4]) Compt. rend. 68, 877. — [5]) Jahresber. 1863, S. 37.

entsteht die Verbindung $NH_4Cl + 3NH_3$, welche Krystalle bildet, die bei + 7° schmelzen und auf das polarisirte Licht wirken, folglich nicht dem regulären System angehören. Ausserdem entsteht die Verbindung $NH_4Cl + 6NH_3$, welche bei — 18° schmilzt und dann erst wieder bei — 40° krystallinisch erstarrt. Sie spaltet sich leicht in die vorhergehende Verbindung und in Ammoniak [1]).

Fig. 36.



Der Salmiak wird in der Heilkunde gebraucht; früher war der ägyptische besonders geschätzt; bedeutende Mengen werden in der Färberei benutzt; ferner gebrauchen ihn Metallarbeiter beim Löthen und Verzinnen, da er bei Glühhitze Metalloxyde entweder reducirt oder sie in schmelzbare Chloride verwandelt, und so eine blanke, metallische Oberfläche entsteht. Auch im Laboratorium findet er vielfache Verwendung.

(96) Ammoniumbromid, NH_4Br, ist sehr leicht in Wasser löslich und bildet weisse Würfel, die wie Salmiak schmecken.

Setzt man Brom zu einer concentrirten Lösung des Salzes und lässt über Schwefelsäure stehen, so krystallisirt Ammoniumtribromid, NH_4Br_3, in Prismen von der Farbe des Kaliumdichromates aus, welche an der Luft, rascher beim Erwärmen, wieder ein Molecül Brom abgeben [2]).

Ammoniumjodid, NH_4J, erhält man am besten durch Sättigen von Ammoniak mit Jodwasserstoff; es krystallisirt in farblosen Würfeln, ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, zerfliesst an feuchter Luft und färbt sich durch Abscheidung von Jod leicht gelb. Es wird in der

---

[1]) Troost, Compt. rend. 88, 578. — [2]) Roozeboom, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2398.

Photographie angewendet. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat etwas Kali und dann allmälig Jod, so scheidet sich Jodammoniumjodid, NJH_3J, als braunschwarze, bewegliche Flüssigkeit aus, welche in Alkohol und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Wasser zersetzt sie in Jodstickstoff, NHJ_2, Ammoniumjodid und Jodwasserstoff:

$$2NJH_3J = NHJ_2 + NH_4J + HJ.$$

Ammoniumbromid und Ammoniumjodid vereinigen sich ebenfalls mit Ammoniak zu verschiedenen Verbindungen, die bei niedriger Temperatur zu Krystallen erstarren [1]).

Ammoniumfluorid, NH_4F, wird erhalten durch Sättigen von Flusssäure mit Ammoniak; die im Handel vorkommende Flusssäure enthält gewöhnlich Blei und andere Metalle, welche man durch Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat und Sulfid entfernt. Die klare Flüssigkeit wird in einer Platinschale eingedampft, unter zeitweiligem Sättigen mit festem Ammoniumcarbonat. Ammoniumfluorid krystallisirt in hexagonalen Blättchen oder Prismen, die scharf salzig schmecken und an feuchter Luft zerfliessen; es ist leichter flüchtig als Salmiak und zersetzt im feuchten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur und trocken beim Erhitzen die Silicate, weshalb es in der Mineralanalyse und zum Aetzen des Glases angewandt wird, was einfach dadurch geschieht, dass man eine Lösung des Salzes auf den Stellen, welche geätzt werden sollen, eintrocknen lässt. Man darf daher das Salz nicht in Glasflaschen aufbewahren, sondern verwendet dazu Gefässe von Platin, Silber oder Guttapercha.

Saures Ammoniumfluorid, $NH_4F.HF$, entsteht, wenn man eine Lösung des normalen Salzes bei etwa 40° eindampft; es krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, die nur wenig zerfliesslich sind und sich beim Erhitzen leicht zu stechenden Dämpfen verflüchtigen, welche sehr nachtheilig auf die Athmungsorgane wirken.

Ammoniumchlorat, NH_4ClO_3, bildet sich beim Sättigen von Chlorsäure mit Ammoniak und krystallisirt in kleinen Nadeln, welche sehr stechend schmecken und sehr löslich in Wasser, aber wenig löslich in absolutem Alkohol sind. Das Salz zerfällt bei 102° (Wächter), wobei sich Chlor, Sauerstoff, Stickstoffmonoxyd und Wasserdampf entwickeln und Salmiak zurückbleibt; es zersetzt sich zuweilen von selbst beim Aufbewahren; streut man es auf eine heisse Platte, so verpufft es mit gelbem Licht.

Ammoniumperchlorat, NH_4ClO_4, wird durch Sättigen von Ammoniak mit Perchlorsäure erhalten und bildet rhombische Krystalle, die mit Kaliumperchlorat isomorph sind und sich in 5 Thln. kalten Wassers lösen.

---

[1]) Troost, Compt. rend. 92, 715.



(97) Normales Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, wird schon von Libavius erwähnt und wurde von Glauber näher beschrieben, welcher es als Arzneimittel vorschlug, das noch lange nachher den Namen *Sal ammoniacum secretum Glauberi* führte. Das Salz findet sich auch in vulcanischen Districten und in Borsäurefumarolen und wird von den Mineralogen Mascagnin genannt. Im Grossen stellt man es dar, indem man das Ammoniakwasser der Gasfabriken erhitzt, das entweichende Ammoniak in verdünnte Schwefelsäure leitet und die Lösung zur Krystallisation eindampft.

Es bildet wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems, ist mit Kaliumsulfat isomorph, hat das specif. Gew. 1,77 und schmeckt scharf salzig. 100 Thle. Wasser lösen (Alluard):

bei	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$(NH_4)_2SO_4$	71,0	76,3	81,6	86,6	92,2	97,5

In wässerigem Weingeist ist es nur schwer löslich, auch absoluter Alkohol löst es nicht. Das Ammoniumsulfat wird zur Darstellung anderer Ammoniaksalze und in sehr bedeutenden Mengen in der Fabrikation künstlicher Dünger verbraucht.

Saures Ammoniumsulfat, $H(NH_4)SO_4$, scheidet sich, wenn man das normale Salz in heisser Schwefelsäure löst, beim Erkalten in rhombischen Krystallen aus.

Ammoniumdisulfat, $(NH_4)_2S_2O_7$, bildet sich, wenn man das fein gepulverte, normale Salz mit rauchender Schwefelsäure übergiesst, als amorphe Masse, welche leicht schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Erwärmt man aber das normale Sulfat mit überschüssigem Schwefeltrioxyd, so entsteht Ammoniumoctosulfat, $(NH_4)_2S_8O_{25}$, das sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Auch Rubidium, Cäsium und Thallium bilden Octosulfate und schliessen sich daher an Kalium an. Natrium, Lithium und Silber dagegen liefern keine solche Verbindungen, sondern nur Disulfate.

Ammoniumnitrat, NH_4NO_3. Dieses Salz, welches von Glauber zuerst dargestellt wurde, führte früher den Namen *Nitrum flammans*. Es krystallisirt beim langsamen Verdampfen seiner Lösung in rhombischen Säulen; beim Einkochen erhält man es als faserige Masse. Sein specifisches Gewicht ist 1,7; es hat einen scharf salzigen Geschmack und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in der Hälfte seines Gewichtes Wasser; in heissem Wasser ist es noch leichter löslich. Beim Auflösen tritt starke Temperaturerniedrigung ein; 60 Thle. mit 100 Thln. Wasser von 13,6° gemischt, erniedrigen die Temperatur auf — 13,6°, während, wenn man Wasser von 0° nimmt, sie nur auf — 16,7° sinkt, da dieses der Gefrierpunkt der Lösung ist. Auch in Alkohol löst es sich leicht auf. Wirft man das trockene Salz auf

eine rothglühende Platte, so zersetzt es sich mit gelbem Licht und schwachem Geräusch in Stickstoff, Wasser und Stickoxyd, während beim allmäligen Erhitzen es bei 159° schmilzt und bei 186° anfängt, in Wasser und Stickstoffmonoxyd zu zerfallen. Zugleich findet in geringerem Grade eine Dissociation in Salpetersäure und Ammoniak statt [1]), die sich beim Erkalten wieder verbinden, weshalb ein kleiner Theil des Salzes zu sublimiren scheint.

Wenn man Ammoniumnitrat in rauchender Salpetersäure löst, so bildet sich die Verbindung $NH_4NO_3 + 2HNO_3$, welche beim starken Abkühlen zu Krystallen erstarrt, die bei 18° zu einer an der Luft nicht rauchenden Flüssigkeit schmelzen. Dieselbe löst noch mehr Ammoniumnitrat auf, und es entsteht die ölige Verbindung $NH_4NO_3 + HNO_3$, welche bei 4° zu Nadeln erstarrt [2]).

Ammoniumnitrat vereinigt sich auch mit Ammoniak zu der Verbindung $2NH_4NO_3 + 3NH_3$, welche bei sehr starkem Abkühlen zu einer blätterigen, bei — 22° schmelzenden Krystallmasse erstarrt [3]).

Ammoniumnitrit, NH_4NO_2, erhält man nach Berzelius am besten, wenn man Silbernitrit mit Salmiak zersetzt und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt [4]); es ist eine undeutlich krystallinische Masse, welche ebenso wie ihre wässerige Lösung beim Erhitzen in Wasser und Stickstoff zerfällt.

Millon bemerkte schon, dass eine saure Lösung von Ammoniumnitrit intensiver zersetzt wird, als eine neutrale oder alkalische, was Sörensen (loc. cit.) neuerdings bestätigt. Als Explosionstemperatur giebt Sörensen in Uebereinstimmung mit Berthelot 60 bis 70° an. Das Ammoniumnitrit explodirt auch in alkoholischer Lösung, sofern dieselbe freie Säure enthält. In Aether, welcher von Alkohol und Wasser vollkommen frei ist, kann das Präparat lange Zeit unzersetzt erhalten werden.

(98) Normales Ammoniumphosphat, $(NH_4)_3PO_4$, wird als Krystallbrei erhalten, wenn man das einfachsaure Salz mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak übergiesst; es krystallisirt aus verdünntem Ammoniak in kurzen Prismen, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft ziemlich haltbar sind, aber beim Kochen ihrer wässerigen Lösung $^2/_3$ ihres Ammoniaks verlieren.

Einfachsaures Ammoniumphosphat, $H(NH_4)_2PO_4$, kommt im Guano von Ischaboe vor (Herapath) und bildet sich leicht, wenn man eine überschüssiges Ammoniak enthaltende Lösung von Phosphorsäure verdunsten lässt; man erhält auf diese Weise wasserhelle, monokline Säulen.

---

[1]) Veley, Journ. Chem. Soc. 1883, 1, 370. — [2]) Ditte, Compt. rend. 89, 576. — [3]) Troost, ibid. 94, 789. — [4]) Vergleiche auch Sörensen, Darstellung von Ammoniumnitrit, Zeitschr. f. anorg. Chemie 7, 33.

Zweifachsaures Ammoniumphosphat, $H_2(NH_4)PO_4$, entsteht, wenn man Ammoniak mit wässeriger Phosphorsäure versetzt, bis die Lösung Lackmus röthet und nicht mehr von Baryumchlorid gefällt wird. Es krystallisirt in tetragonalen Prismen und ist isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz.

Saures Ammoniumnatriumphosphat, $HNa(NH_4)PO_4 + 4H_2O$. Die alten Alchemisten erwähnen schon ein aus Urin erhaltenes Salz, aber erst Marggraf untersuchte die beim Abdampfen dieser Flüssigkeit erhaltenen Krystalle genauer und zeigte, dass sie flüchtiges Alkali enthalten, und Proust fand 1775, dass auch Natron ein Bestandtheil derselben ist. Es wurde zuerst *Sal urinae fixum* genannt, um es von *Sal urinae volatile* (Ammoniumcarbonat) zu unterscheiden, hiess aber auch *Sal microcosmicum*, da es aus dem Menschen stammt, welcher dem Makrokosmus oder der grossen Welt als ihr verkleinertes Abbild oder Mikrokosmus gegenübergestellt wurde; dieselbe Verbindung ist auch im Guano gefunden worden (Herapath). Um es darzustellen, löst man 5 Thle. gewöhnliches, krystallisirtes Natriumphosphat und 2 Thle. einfachsaures Ammoniumphosphat in heissem Wasser auf und lässt erkalten. Es krystallisirt in durchsichtigen, monoklinen Prismen, welche das specif. Gew. 1,55 haben, stechend salzig schmecken, beim Erwärmen leicht schmelzen und zunächst unter Abgabe von Wasser und Ammoniak in zweifachsaures Natriumorthophosphat übergehen, welches bei höherer Temperatur unter weiterem Wasserverlust zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die beim raschen Erkalten zu glasartigem Natriumhexmetaphosphat erstarrt, welches vielfach Verwendung in der Löthrohranalyse findet und gewöhnlich kurzweg „Phosphorsalz" genannt wird.

Carbonate des Ammoniums.

(99) Den Ausgangspunkt für diese Verbindung bildet das käufliche kohlensaure Ammoniak oder Hirschhornsalz, das schon den älteren Alchemisten bekannt war, die es aus gefaultem Urin und durch Destillation thierischer Stoffe erhielten. Seine Darstellung aus Salmiak wird zuerst von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert beschrieben; aber noch lange nachher glaubte man, dass das aus den verschiedenen Substanzen dargestellte flüchtige Laugensalz verschiedene medicinische Eigenschaften habe. So wurden gegen das Ende des 17. Jahrhunderts englische Tropfen, die nichts weiter als mit einem ätherischen Oel gemischtes, kohlensaures Ammoniak waren, für schweres Geld verkauft, und es wurde behauptet, man erhalte das darin enthaltene flüchtige Alkali dadurch, dass man 5 Pfd. Hirnschädel eines gehängten oder sonst unnatürlich gestorbenen Menschen mit je 2 Pfund getrockneter Vipern, Hirschhorn und Elfenbein destillire.

Richtigere Ansichten über diesen Gegenstand wurden gegen die Mitte des 18. Jahrhunderts allgemeiner; Dossie namentlich sprach sich in seinem „Elaboratory laid open, 1758“ deutlich dahin aus, dass alle thierische Substanzen ein gleich gutes, flüchtiges Laugensalz geben.

Das käufliche kohlensaure Ammonium wird durch Sublimation eines Gemisches von Kreide und Salmiak oder Ammoniumsulfat erhalten, welche Operation in eisernen Retorten, die mit bleiernen Vorlagen versehen sind, vorgenommen wird. Das Sublimat wird dann mit Zusatz von etwas Wasser sublimirt; man erhält so eine weisse, krystallinische, durchscheinende Masse, welche stark ammoniakalisch riecht, die Zusammensetzung $N_3H_{11}C_2O_5$ hat und eine Verbindung von saurem Ammoniumcarbonat mit Ammoniumcarbamat, $H(NH_4)CO_3 + NH_4CO_2 . NH_2$, ist, welche an starken Weingeist das carbaminsaure Salz abgiebt, während saures Ammoniumcarbonat ungelöst bleibt. Auch beim Liegen an der Luft findet diese Zersetzung statt, da sich das Carbamat allmälig verflüchtigt (s. Bd. I, § 520).

Normales Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3 + H_2O$, entsteht, wenn man Hirschhornsalz mit einer zur Lösung unvollständigen Menge von Wasser behandelt (Dalton) und wird auch erhalten, wenn man Ammoniumcarbamat in Wasser löst:

$$CO\begin{matrix}<NH_2\\ <ONH_4\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}<ONH_4\\ <ONH_4\end{matrix}.$$

Am einfachsten erhält man das Salz, wenn man käufliches kohlensaures Ammoniak zwei Stunden lang bei 12° mit starkem, wässerigem Ammoniak digerirt und das zurückbleibende Pulver schnell zwischen Papier auspresst.

Aus der bei 30 bis 35° bereiteten Lösung setzt es sich in durchsichtigen Tafeln oder Prismen ab, die ammoniakalisch riechen und an der Luft feucht und undurchsichtig werden, indem sie Ammoniak verlieren und saures Ammoniumcarbonat und Wasser zurückbleiben (Divers).

Saures Ammoniumcarbonat, $H(NH_4)CO_3$, das auch Ammoniumbicarbonat genannt wird, findet sich im Guano und zuweilen in Krystallen in den Reinigungsgefässen der Gasfabriken. Es entsteht, wenn man die vorhergehenden Verbindungen an der Luft liegen lässt oder ihre Lösung mit Kohlendioxyd behandelt, und bildet ein weisses, mehliges Pulver oder rhombische Krystalle, welche kühlend salzig schmecken und im trockenen Zustande nicht nach Ammoniak riechen. Es zerfällt bei 60° langsam in Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser; erhitzt man es höher und leitet die Destillation so, dass sich etwas Wasser verdichtet, ehe die Gase sich beim Erkalten wieder vereinigen, so bildet sich das kohlensaure Ammonium (Divers).

Das Salz löst sich bei 15° in 8 Thln. Wasser; die Lösung verliert an der Luft und beim Erwärmen Kohlendioxyd; aus einer bei Luftabschluss warm gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten unverändert. In Weingeist ist es nicht löslich; lässt man aber das Gemisch an der Luft stehen, so entweicht Kohlendioxyd und normales Ammoniumcarbonat geht in Lösung.

Es bildet ein Doppelsalz mit dem letzteren, welches die Formel $2\,H(NH_4)CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + H_2O$ hat, und das man am einfachsten erhält, wenn man das käufliche Salz bei 30° mit etwas nicht zu concentrirtem Ammoniak behandelt und krystallisiren lässt. Es bildet rhombische, flache Prismen oder dünne, sechsseitige Tafeln, riecht ammoniakalisch, löst sich bei 15° in 5 Thln. Wasser und wird durch mehr Wasser in das Bicarbonat verwandelt[1]).

(100) Ammoniumcyanid, NH_4CN, entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von Salmiak und trockenem Blutlaugensalz oder Quecksilbercyanid; es sublimirt in farblosen Würfeln, die nach Ammoniak und Blausäure riechen, leicht in Wasser und Alkohol löslich sind und schon bei 36° verdampfen. Sein Dampf ist entzündlich und verbrennt mit gelber Flamme.

Ammoniumcyanat, NH_4OCN, entsteht, wenn man Cyansäuredampf mit trockenem Ammoniak zusammenbringt; es bildet eine flockige krystallinische Masse, welche in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich ist. In Lösung erhält man dieses Salz auch, wenn man Bleicyanat mit Ammoniak bei gelinder Wärme zersetzt. Wie schon erwähnt, verwandelt sich dieses Salz sehr leicht in den isomeren Harnstoff (Bd. I, § 521).

Ammoniumthiocyanat, NH_4SCN, bildet sich bei der trockenen Destillation schwefel- und stickstoffhaltiger, organischer Körper und ist daher im Gaswasser enthalten. Nach Liebig erhält man es, indem man 2 Thle. Ammoniak vom specif. Gew. 0,95 mit Schwefelwasserstoff sättigt, 6 Thle. Ammoniak von gleicher Stärke, 2 Thle. Schwefelblumen und die aus 6 Thln. Blutlaugensalz erhaltene Blausäure hinzufügt; das Gemisch wird erst auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, dann gekocht und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Man erhält so 3,5 Thle. Ammoniumthiocyanat[2]):

$$HCN + (NH_4)_2S + S = NH_4SCN + (NH_4)HS.$$

Noch einfacher stellt man das Salz nach Millon's Methode dar, der 15 Thle. wässeriges Ammoniak, 2 Thle. Schwefelkohlenstoff und 15 Thle. 88procentigen Weingeist mischt, nach 24 Stunden ein Drittel

[1]) Ueber die Carbonate des Ammoniums vergl. Diver's Journ. Chem. Soc. 23, 171. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 61, 126.



abdestillirt und den Rückstand krystallisiren lässt[1]); es bildet sich dabei zuerst Ammoniumthiocarbonat, das beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Thiocyanat zerfällt (Bd. I, § 541). Claus empfiehlt das Drei- bis Vierfache der obigen Menge von Schwefelkohlenstoff anzuwenden[2]).

Es ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt in farblosen Blättchen; löst man 100 g in dem gleichen Gewicht Wasser von 17°, so sinkt die Temperatur auf — 12° (Rüdorff). Das vollständig trockene Salz schmilzt bei 169° und fängt schon bei 170° an, sich zu zersetzen (Reynolds, s. Bd. I, § 547).

Sulfide des Ammoniums.

(101) Ammoniummonosulfid, $(NH_4)_2S$, wird erhalten, wenn man zwei Raumtheile Ammoniakgas mit einem Raumtheil Schwefelwasserstoff gemischt auf — 18° abkühlt, oder Kaliumsulfid mit Salmiak erhitzt und die Dämpfe in eine Kältemischung leitet. Es bildet farblose, glänzende, in Wasser lösliche Krystalle, die an der Luft unter Ammoniakverlust in die folgende Verbindung übergehen. Die wässerige Lösung des Monosulfides erhält man, wenn man wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann dieselbe Menge von Ammoniak hinzusetzt. Ammoniumsulfid ist eine starke Schwefelbase.

Ammoniumhydrosulfid, $(NH_4)HS$, entsteht beim Mischen von Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur; es verdichtet sich bei 0° zu farblosen Nadeln oder Blättchen, welche bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. In wässeriger Lösung erhält man es durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. Die trockene Verbindung, sowie ihre wässerige Lösung und die des Monosulfides färben sich an der Luft gelb, indem durch Oxydation Wasser und höhere Sulfide entstehen.

Ammoniumtetrasulfid, $(NH_4)_2S_4$, wird aus der Mutterlauge des Pentasulfides erhalten, wenn man sie abkühlt und abwechselnd Ammoniak und Schwefelwasserstoff einleitet. Es bildet schwefelgelbe Krystalle, die an der Luft trübe werden und beim Erhitzen in Schwefel, Ammoniak und Ammoniumhydrosulfid zerfallen. Es ist leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Ammoniumpentasulfid, $(NH_4)_2S_5$, bildet sich, wenn man eine Lösung von Ammoniumhydrosulfid mit Schwefelblumen mischt und Ammoniak einleitet. Das überschüssige Ammoniak wird dann wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die flüssige Masse nochmals mit Schwefelpulver und Ammoniak behandelt und endlich wieder mit Schwefelwasserstoff, bis die abgekühlte Flüssigkeit erstarrt. Man

[1]) Journ. Pharm. [3] 38, 407. — [2]) Liebig's Ann. 179, 112.

erwärmt dann auf 50° und lässt bei Luftabschluss erkalten. Es krystallisirt in orangegelben, monoklinen Säulen; in Wasser löst es sich unter Abscheidung von plastischem Schwefel.

Ammoniumheptasulfid, $(NH_4)_2S_7$, entsteht durch Zersetzung des Pentasulfids an der Luft, und wird in rubinrothen Krystallen erhalten, wenn man dessen warme Lösung unter einer lufthaltigen Glocke verdunsten lässt:

$$3(NH_4)_2S_5 = 2(NH_4)_2S_7 + (NH_4)HS + NH_3.$$

Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Zurücklassen von Schwefel; auch Wasser zerlegt die Verbindung, doch langsamer als das Pentasulfid.

Die Darstellung flüchtiger Schwefelverbindungen des Ammoniaks war schon ziemlich früh bekannt. So sagt Basilius Valentinus in seiner „Wiederholung des grossen Steines der uralten Weisen“: „Ein blutroth Oel wird aus Spiessglas, lebendigem Kalk, Salarmoniaco und gemeinem Schwefel gemacht“, und in den „Schlussreden“: „Vom grauen (Schwefel) Pulver und *calce viva ana* ein Pfund, Salmiak den vierdten Theil darunter gerieben, giebt ein herrlich roth Oel, das da figirt und gradirt.“ Dieselbe Bereitungsweise kannte Beguin im Anfange des 17. Jahrhunderts, und nach ihm wurde es „Spiritus sulphuris volatilis Beguini“ genannt; Boyle beobachtete, dass die Dämpfe dieses Körpers Metalle schwärzen, und nannte ihn „a volatile tincture of sulphur“ [1]); von späteren Chemikern erhielt er den Namen „Spiritus fumans Boylei“; derselbe ist ein Gemisch der verschiedenen Ammoniumsulfide.

Dass sich Schwefelblumen in Ammoniak lösen, erwähnt zuerst Boerhave 1732; dieses Präparat wurde flüchtige Schwefelleber genannt; die Darstellung desselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniak lehrte Kirwan 1786.

Salze des Hydroxylamins.

(102) Das Hydroxylamin verbindet sich wie das Ammoniak direct mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen, von denen die folgenden die wichtigsten sind:

Hydroxylaminchlorhydrat oder salzsaures Hydroxylamin, NH_4OCl oder $NH_2(OH)HCl$. Die Darstellung desselben ist schon früher beschrieben worden (Bd. I, § 289). Es krystallisirt aus heiss gesättigter, alkoholischer Lösung in monoklinen Säulen oder Blättern, ist leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich und zersetzt sich beim Erhitzen in Salmiak, Salzsäure, Wasser und Stickstoff. Wenn man seine concentrirte wässerige Lösung mit einer Lösung von Hydroxylamin in absolutem Weingeist versetzt, so fällt das Salz, $(NH_2OH)_2HCl$, in Krystallen aus, und mischt man dessen warme, concentrirte Lösung mit einer

1) The experimental History of Colours. Boyle's Opera 1, 754.



des normalen Salzes, so bilden sich beim Erkalten grosse, flächenreiche Krystalle von der Zusammensetzung $(NH_2OH)_3(HCl)_2$.

Oxyammoniumsulfat oder schwefelsaures Hydroxylamin, $(NH_4O)_2SO_4$ oder $(NH_2OH)_2H_2SO_4$, krystallisirt aus Wasser in grossen, monoklinen Prismen, und wird aus seiner wässerigen Lösung durch Weingeist in Nadeln gefällt.

Oxyammoniumnitrat oder salpetersaures Hydroxylamin, $(NH_4O)NO_3$ oder $NH_2OH.HNO_3$, erhält man, wenn man das Chlorid durch Silbernitrat oder das Sulfat durch Baryumnitrat zersetzt. Beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure bleibt es als Oel zurück, welches bei — 10° zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmilzt. Es ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich und seine wässerige Lösung zersetzt sich auf dem Wasserbade unter Ausstossen rother Dämpfe.

Von den Metallen der Alkalien, deren Zusammengehörigkeit durch ihre Stellung im periodischen Systeme der Elemente hervortritt, weicht nur das Lithium insofern etwas ab, als es in manchen Eigenschaften den Metallen der alkalischen Erden, insbesondere dem Magnesium ähnelt. Die chemische Energie der Alkalimetalle nimmt mit steigendem Atomgewicht zu, so dass das Kalium energischer als das Natrium, letzteres energischer als Lithium, und Rubidium energischer als Kalium ist. Das specifische Gewicht der Metalle steigt mit dem Atomgewicht, die Zunahme des letzteren ist indess bedeutender als die des ersteren, so dass auch die Atomvolumen grösser werden. Letzterem entspricht auch die zunehmende Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit. Die einzelnen Beziehungen sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht	7,0	22,99	39,03	85,2	132,7
Specifisches Gewicht .	0,59	0,97	0,87	1,52	1,85
Atomvolumen . . .	11,9	23,7	45,4	56,0	71,7
Schmelztemperatur .	180,0°	95,5°	62,5°	38,5°	26,5°
Siedepunkt	—	74,2°	66,7°	—	—

Besondere Aehnlichkeit tritt zwischen Kalium, Rubidium und Cäsium, sowie zwischen Natrium und Lithium hervor. So bilden die erstgenannten Metalle mit Weinsäure und Platinchlorwasserstoff schwer lösliche Salze, Kalium beispielsweise Kaliumhydrotartrat und Kaliumplatinchlorid. Während die Carbonate dieser Metalle an der Luft zerfliesslich sind, sind die kohlensauren Salze von Natrium und Lithium völlig beständig. Die Verbindungen des Lithiums mit der Kohlensäure und Phosphorsäure sind in Wasser schwer löslich, während die entsprechenden Salze von Kalium, Rubidium und Cäsium in Wasser leicht löslich sind. Das Lithium nähert sich in seinen Eigenschaften mehr

dem Magnesium, auch in seiner Verbindung mit Sauerstoff, in welcher der basische Charakter nicht so deutlich hervortritt, wie in den Sauerstoffverbindungen der Alkalimetalle.

Die Periodicität findet auch in den thermochemischen Erscheinungen Ausdruck. Bestimmt ist die Bildungsweise der Sauerstoff- und Chlorverbindungen. Die Werthe für die Bildungsweise der Sauerstoffverbindungen der Metalle mit kleinem Atomgewicht nehmen im Vergleich zu den Metallen mit grossem Atomgewicht ab, während die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Chlorverbindungen und der Hydroxyde mit Erhöhung des Atomgewichtes zunimmt.

	Cal.		Cal.		Cal.
$Li + Cl =$	94	$Li + Cl + H_2O =$	102		
$Na + Cl =$	98	$Na + Cl + H_2O =$	96	$Li + O + H + H_2O =$	117
$K + Cl =$	106	$K + Cl + H_2O =$	101	$Na + O + H + H_2O =$	112
$Li_2 + O =$	104	$Na_2 + O + H_2O =$	155	$K + O + H + H_2O =$	116
$Na_2 + O =$	100	$K_2 + O + H_2O =$	164	$Na + O + H =$	102
$K_2 + O =$	97	$Rb_2 + O + H_2O =$	165	$K + O + H =$	104
$Rb_2 + O =$	95				

Aus den obigen Zahlen ergiebt sich u. A., dass das Kalium das Natrium und Lithium aus den Chloriden eliminiren kann.

Gruppe der Metalle der alkalischen Erden.

Calcium,
Strontium,
Baryum.

(103) Unter Erden verstanden die älteren Chemiker nicht metallisch aussehende, in Wasser unlösliche und feuerbeständige Substanzen. Als man später erkannte, dass einige derselben, wie Kalk und Magnesia, sich den Alkalien darin anschliessen, dass sie leicht Säuren neutralisiren, so nannte man dieselben alkalische Erden, welcher Ausdruck später auch nach der Entdeckung des Baryum- und Strontiumoxydes auf diese ausgedehnt wurde. Die alkalischen Erden wurden, wie die Alkalien, für einfache Körper gehalten, bis Berzelius und H. Davy 1808 zeigten, dass sie Metalloxyde sind.

Die Erdalkalimetalle verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff und zersetzen Wasser unter Bildung der stark basischen Hydroxyde, welche weniger ätzend und löslich in Wasser sind, als die Alkalien. Ihre normalen Carbonate, Phosphate und Sulfate sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Ihre Oxyde werden auch bei hoher Temperatur nicht von Wasserstoff oder Kohlenstoff reducirt.

Calcium.

$Ca = 39,9$.

(104) Die frühe Anwendung des Mörtels zum Bauen zeigt, dass man Kalk und das Brennen des Kalksteines schon seit sehr langer Zeit kennt.

Ueber das Kalkbrennen und die Eigenschaften des Aetzkalkes findet sich zuerst nähere Auskunft bei Dioskorides und Plinius; von nun an wurde jeder Körper als kalkicht bezeichnet, der durch Feuer ätzend wird und sich mit Wasser unter Erhitzen löscht. Der Kalk oder die Kalkerde wurde lange Zeit mit anderen Erden verwechselt, und man glaubte, dass in allen Erden ein gemeinsamer Bestandtheil, der „Primitiverde“ genannt wurde, enthalten sei; aber gegen die Mitte des 18. Jahrhunderts fand man, dass es verschiedene Erdarten giebt, die sich durch ihre Reactionen von einander unterscheiden, und Bergman unterschied 1782 die fünf Erdarten: Schwererde (Baryt), Bittererde (Magnesia), Kalkerde, Thonerde (Alaunerde) und Kieselerde.

Das Calcium kommt in der Natur sehr verbreitet vor und findet sich am reichlichsten als Carbonat, dessen verschiedene Formen den Kalkspath, Arragonit, Marmor, Kalkstein, Muschelkalk etc. bilden. Mit Magnesiumcarbonat zusammen bildet es den in mächtigen Massen vorkommenden Dolomit, welcher krystallisirt als Bitterspath auftritt. Viele andere Mineralien enthalten Calciumcarbonat in isomorpher Mischung, wie Braunspath, $(CaMgFeMn)CO_3$, Manganocalcit, $(MnCaMg)CO_3$, Plumbocalcit, $(CaPb)CO_3$, u. s. w. Ferner findet es sich in bedeutenden Mengen als Sulfat, welches wasserfrei Anhydrit, $CaSO_4$, genannt wird und wasserhaltig als Gyps, $CaSO_4 + 2H_2O$, bekannt ist. Calciumphosphat bildet mit Calciumchlorid oder Fluorid die unter dem Namen Apatit und Phosphorit bekannten Mineralien. Calciumborat kommt ebenfalls für sich oder mit anderen Boraten verbunden im Mineralreiche vor; Calciumsilicate sind ein Bestandtheil der meisten kieselerdehaltigen Mineralien.

Im Fluss- und Quellwasser bilden in der Regel Calciumcarbonat und Calciumsulfat die in grösster Menge darin enthaltenen Mineralbestandtheile; dieselben, sowie das Phosphat und Fluorid, sind auch im Meerwasser enthalten.

Calciumsalze fehlen nie in den Organen des Pflanzen- und Thierreiches; dieselben lassen sich in den Pflanzen nicht durch andere Salze ersetzen und häufen sich in den Blattorganen an, während Wurzeln und Samen in der Regel eine kalkarme Asche geben. Knochen und Zähne enthalten grosse Mengen von Calciumphosphat neben etwas Carbonat und Fluorid, während Eierschalen, Muschelschalen und Korallen sehr reich an Calciumcarbonat sind.

Calcium kommt auch in der Sonne und einigen Fixsternen, sowie in den Meteoriten vor.

Calcium wurde von Davy durch Elektrolyse von Calciumchlorid bei Gegenwart von Wasser und Quecksilber und durch starkes Erhitzen des gebildeten Amalgams erhalten. Im zusammenhängenden Zustande wurde es zuerst von Matthiessen dargestellt, welcher ein Gemisch von zwei Molecülen Calciumchlorid und einem Molecül Strontiumchlorid mit etwas Salmiak zusammenschmolz, in die Flüssigkeit den Kohlenpol eintauchte und den negativen Pol, der in einem Clavierdraht endete, gerade unter die Oberfläche der Schmelze brachte. An demselben schied sich das ausgeschiedene Metall in Kügelchen ab. Der Zusatz von Strontiumchlorid hat den Zweck, das Salzgemisch leichter schmelzbar zu machen [1]. Frey erhielt es auf diese Weise in Kugeln, welche 2,5 bis 4 g wogen [2]. Calcium wird auch erhalten, wenn man ein Gemisch von 1 Thl. Natrium mit 7 Thln. geschmolzenem Calciumjodid in einem verschlossenen eisernen Tiegel erst zur dunkeln und dann zur hellen Rothgluth erhitzt (Liès-Bodart und Jobin [3]), oder wenn man 3 Thle. Calciumchlorid mit 4 Thln. Zink und 1 Thl. Natrium zusammenschmilzt, wobei sich eine Legirung von Zink und Calcium bildet, die man in einem Tiegel von Gaskohle erhitzt, bis das Zink sich verflüchtigt hat und das Calcium zu einem Regulus zusammengeschmolzen ist (Caron [4]).

Clemens Winkler erhielt das Calcium durch Reduction von Calciumoxyd, Calciumhydroxyd oder Calciumcarbonat mittelst Magnesium.

Calcium ist ein gelbes Metall, welches auf dem Probirsteine einen goldgelben Strich giebt und härter als Blei ist; es hat das specif. Gew. 1,5778 (Bunsen und Matthiessen), ist sehr zähe und hämmerbar und hält sich an vollkommen trockener Luft tagelang ohne anzulaufen; in feuchter Luft wird es rasch oxydirt. Nach Frey dagegen hat es die Farbe des Aluminiums und ist spröde. Erhitzt man zum Rothglühen, so verbrennt es mit sehr glänzendem, gelbem Lichte, und in Wasser geworfen, zersetzt es dasselbe unter stürmischer Entwickelung von Wasserstoff.

Calcium und Sauerstoff.

(105) Calciummonoxyd, Kalk oder Aetzkalk, CaO, erhält man durch Glühen des reinen Carbonates, wie Kalkspath oder weissen Marmor, in einem Tiegel, dessen Boden ein Loch hat, zum Ableiten des sich entwickelnden Kohlendioxydes, da sonst die Zersetzung nicht

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 8, 28. — [2]) Liebig's Ann. 183, 387. Vergleiche auch W. Borchers, Elektro-Metallurgie, 2. Aufl. (H. Bruhn, Braunschweig 1895). — [3]) Ann. Chim. Phys. [3] 54, 364. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 115, 355.

vollständig sein würde, weil in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd das Calciumcarbonat, auch bei sehr hoher Temperatur, keine Veränderung erleidet.

Im Grossen gewinnt man den „gebrannten Kalk" durch Glühen von Kalkstein in den Kalköfen; ist derselbe thonhaltig, so wird er durch zu starke Hitze „todtgebrannt", d. h. er löscht sich dann nur unvollkommen mit Wasser.

Der reine Kalk ist eine weisse, poröse, amorphe Masse, welche unschmelzbar ist. Durch heftiges Erhitzen des Nitrates erhält man ihn in kleinen Würfeln[1]), welche man auch in einem Kalkofen beobachtet hat, und die, wie der amorphe Kalk, das specif. Gew. 3,25 haben. Letzterer zieht an der Luft rasch Wasser und Kohlendioxyd an, die Krystalle aber langsamer. Ausser seiner Anwendung zu Mörtel benutzt man gebrannten Kalk im Laboratorium häufig als Trockenmittel und in der Analyse organischer Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, erhält man, indem man zu frisch gebranntem Kalk etwa ein Drittel seines Gewichtes Wasser setzt, wobei er unter starker Wärmeentwickelung, die bis zur Entzündung von Schiesspulver steigen kann, und Verbreitung eines schwach laugenartigen Geruches zu einem lockeren, weissen Pulver, das „gelöschter Kalk" genannt wird, zerfällt; es hat das specif. Gew. 2,078 (Filhol). Calciumhydroxyd erhält man auch als weissen Niederschlag, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Calciumsalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt. Nimmt man dabei eine concentrirte Lösung von dem leicht löslichen Calciumchlorid, so gesteht das Ganze zu einer festen Masse, was Franz Lana 1686 zuerst beobachtete; dieser Versuch wurde als „das chemische Wunderwerk" bezeichnet. Calciumhydroxyd ist leichter in kaltem als in heissem Wasser löslich; 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 1,40, bei 15° 1,30 und bei 100° 0,57 Thle. wasserfreien Kalk, CaO. Lässt man die Lösung im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure verdampfen, so scheidet sich das Hydroxyd in sechsseitigen Täfelchen oder Säulchen aus (Gay-Lussac).

Die Lösung des Kalkwassers reagirt und schmeckt alkalisch, zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an und findet in der Medicin und im Laboratorium Verwendung. Da der gewöhnliche gelöschte Kalk häufig etwas Baryt oder Strontian, sowie auch lösliche Alkalisalze enthält, so behandelt man zur Darstellung von reinem Kalkwasser das Hydroxyd wiederholt mit Wasser und benutzt nur die letzten Aufgüsse.

Gelöschter Kalk, mit Wasser zu einer Flüssigkeit angerührt, findet unter dem Namen „Kalkmilch" vielfache Verwendung, während „Kalkbrei" mit Sand gemischt zu Mörtel benutzt wird, der an der Luft

---

[1]) Brügelmann, Pogg. Ann. [2] 2, 466; 4, 277. Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 283.



lebhaft Kohlendioxyd anzieht und bald zu einer steinharten Masse erstarrt.

Calciumdioxyd, CaO_2, wurde von Thénard durch Fällen von Kalkwasser mit Wasserstoffdioxyd erhalten[1]; um es rein zu gewinnen, muss man das letztere in einen Ueberschuss von Kalkwasser giessen; der Niederschlag, der die Zusammensetzung $CaO_2 + 8 H_2O$ hat, besteht aus mikroskopischen, quadratischen Tafeln oder Säulen, die schwer in Wasser und nicht in Weingeist löslich sind[2]. Sie verwittern an der Luft, geben beim Erhitzen auf 130° alles Wasser ab, und das hinterbleibende lockere Pulver von Dioxyd verliert bei Rothgluth, ohne zu schmelzen, die Hälfte seines Sauerstoffs.

Calcium und Kohlenstoff.

(106) Calciumcarbid, CaC_2. Diese Verbindung wurde von Wöhler entdeckt und durch Thom. Willson in jüngster Zeit durch Reduction von Kalk mittelst Kohle im elektrischen Ofen in grossen Massen dargestellt. Diese Verbindung ist insofern von Interesse, als dieselbe sich mit Wasser (unter Wärmeentwickelung) unter Bildung von Acetylen (siehe Bd. I, § 497) zerlegt:

$$CaC_2 + 2 H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2,$$

und ein bequemes Hülfsmittel zur Erzeugung dieses Gases in reinem Zustande bietet.

H. Moissan[3] stellt Calciumcarbid durch Erhitzen eines Gemisches von 120 Thln. Calciumoxyd (aus Marmor erhalten) und 70 Thln. Zucker im elektrischen Ofen mit einem Strome von 70 Volt und 350 Ampère dar. Nach 15 bis 20 Minuten resultirt eine schwarze, geschmolzene Masse vom specif. Gew. 2,22, mit krystallinischem Bruch. Calciumcarbid liefert mit Alkohol, auf 180° erhitzt, ausser Acetylen, Calciumalkoholat:

$$2(C_2H_5OH) + CaC_2 = (C_2H_5O)_2Ca + C_2H_2.$$

Das Calciumcarbid ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, bei einer Temperatur von ca. 245° wirkt Chlor unter Bildung von Chlorcalcium und Abscheidung von Kohlenstoff zersetzend ein. In analoger Weise verhalten sich Brom und Jod. Im Schwefeldampf wird das Calciumcarbid bei einer Temperatur von 500° weissglühend und liefert als Zersetzungsproducte Schwefelcalcium und Schwefelkohlenstoff.

Salze des Calciums.

(107) Calciumchlorid, $CaCl_2$, war schon im 14. Jahrhundert Isaak Hollandus bekannt, der es durch Erhitzen von Salmiak mit

---

[1] Thénard, Ann. Chim. Phys. 8, 313. — [2] Schöne, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1172. — [3] Compt. rend. 118, 501.



Kalk erhielt und *Sal ammoniacum fixum* nannte. Homberg beobachtete 1693, dass das geschmolzene Salz phosphorescirt, weshalb es die Bezeichnung Homberg's Phosphat bekam. Calciumchlorid ist im Meerwasser und vielen Salzquellen enthalten und kommt als Bestandtheil einiger Mineralien vor, wie Tachydrit, $CaCl_2 + MgCl_2 + 12 H_2O$, Chlorapatit, $3 Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2$. Um das reine Salz darzustellen, löst man Kreide oder weissen Marmor in Salzsäure bis beinahe zur Sättigung, setzt Chlorwasser hinzu, um vorhandene Eisen- oder Manganverbindungen höher zu oxydiren, fällt dieselben mit Kalkmilch aus, filtrirt, säuert die schwach alkalische Lösung mit Salzsäure an und dampft ein. Chlorcalcium gewinnt man im Grossen als Nebenproduct bei der Fabrikation von Kaliumchlorat und Ammoniak, dem Ammoniaksodaprocess u. s. w.

Calciumchlorid krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in grossen hexagonalen Säulen, $CaCl_2 + 6 H_2O$, welche bei 29° schmelzen und an der Luft rasch zu einer dicken Flüssigkeit zerfliessen, welche früher *oleum calcis* genannt wurde. In Wasser lösen sie sich unter starker Temperaturerniedrigung, und als Pulver mit Schnee gemengt, sinkt die Temperatur auf — 48°. Bei 200° verliert es 4 Molecüle Wasser, und es bleibt eine poröse, sehr hygroskopische, weisse Masse zurück, die als Trockenmittel sehr vielfache Anwendung, namentlich in der organischen Chemie, findet. Erhitzt man stärker, so erhält man das wasserfreie Salz, welches bei 719° schmilzt (Carnelley), und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die das specif. Gew. 2,205 hat und ebenfalls als wasseranziehendes Mittel benutzt wird. Es löst sich in Wasser unter Erwärmung.

100 Thle. Wasser lösen (Kremers):

bei	10°	40°	60°
$CaCl_2$	63,35	120,48	138,89.

Eine Lösung von 50 Theilen des wasserfreien Salzes in 100 Theilen Wasser siedet bei 112°, eine, die 200 Proc. enthält, bei 158°, und eine von 325 Proc. bei 180°; man benutzt diese Lösungen zu Bädern von höherem Siedepunkte als das gewöhnliche Wasserbad.

Calciumchlorid absorbirt trockenes Ammoniak und bildet damit ein voluminöses Pulver, $CaCl_2 + 8 NH_3$, welches an der Luft, im Wasser oder beim Erhitzen das Ammoniak verliert und sich in Chlor entzündet.

Calciumoxychlorid, $O{<}^{CaOH}_{Ca-Cl} + 7 H_2O$. Zahorsky[1]) erhielt dasselbe durch Kochen einer Lösung von Chlorcalcium mit gelöschtem oder ungelöschtem Kalk (letzteres ist vorzuziehen), oder durch Auflösen von Kalk in concentrirter Salzsäure, so dass ersterer vorwaltet. Kühlt man die heiss filtrirte Lösung auf 15 bis 20° ab, so erhält man

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 34.

die Verbindung in feinen Nadeln, welche oft eine Länge von etwa 5 cm besitzen, welche, frisch dargestellt, durchsichtig und stark lichtbrechend sind. An der Luft verlieren die Krystalle Wasser, trüben sich und absorbiren Kohlendioxyd. Wasser, Alkohol und Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium zersetzen die Verbindung unter Abscheidung von Calciumhydroxyd. In wasserfreiem Glycerin ist das Oxychlorid löslich, welche Lösung auch beim Kochen unverändert bleibt. Auch in concentrirter Calciumchloridlösung ist die Verbindung ohne Zersetzung löslich.

Calciumbromid und Calciumjodid sind dem Chlorid sehr ähnlich.

Nach Tassilly[1]) entsteht Calciumoxybromid durch Lösen von 100 g Calciumbromid in 75 ccm Wasser und Hinzufügen von 3 g Calciumoxyd, unter Umrühren und in kleinen Portionen. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich das Oxybromid in Nadeln aus. Dasselbe hat die Zusammensetzung $CaBr_2 . 3 CaO + 16 H_2O$.

In ähnlicher Weise erhält man das Calciumoxyjodid: $CaJ_2 . 3 CaO + 16 H_2O$.

Tassilly hat noch die Lösungswärme des Oxybromids in verdünnter Bromwasserstoffsäure, sowie die des Oxyjodids in verdünnter Jodwasserstoffsäure, ferner die Bildungswärmen aus Halogensalz (fest), Kalk (fest) und Wasser bestimmt:

	Lösungswärme	Bildungswärme
Oxychlorid . . .	63,40 Cal.	92,00 Cal.
Oxybromid . . .	63,55 „	98,85 „
Oxyjodid	63,30 „	103,30 „

Calciumfluorid, CaF_2, findet sich als Mineral, welches Flussspath genannt wird und schon früh bei der Verhüttung von Erzen als Flussmittel (woher sein Name) benutzt wurde. Agricola sagt darüber: „Fluores lapides gemmarum similes sed minus duri, qui ignis calore liquescunt“; und dann weiter: „Dum metalla excoquuntur, adhibere solent; reddunt enim materiam in igne non paulo fluidiorem“.

Der Flussspath findet sich reichlich in Derbyshire und in Sachsen, und kommt auch in vielen anderen Ländern vor. Er krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und Combinationen derselben oder anderen Formen des regulären Systemes, Fig. 37 und 38. Im reinen Zustande ist er farblos, gewöhnlich aber bläulich, violett, roth, grün, gelb oder braun gefärbt. Man verwendet den schön gefärbten zu billigen Schmucksachen und Galanteriewaaren. Calciumfluorid kommt auch in Pflanzenaschen, Knochen und im Zahnschmelz vor. In Wasser und verdünnten Säuren ist es fast unlöslich; in kleiner Menge findet es sich im Meerwasser und in Mineralquellen. Erhitzt man gefälltes Calcium-

[1]) Compt. rend. 119, 371.



fluorid, welches man beim Mischen von Calciumchlorid mit einem löslichen Metallfluorid erhält, mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser, so bilden sich mikroskopische Octaëder.

Die Eigenschaft des Flussspathes, beim Erwärmen leuchtend zu werden, welche Anlass zu dem Ausdruck „Fluorescenz“ gab, wird zuerst von Elsholz 1677 erwähnt, und Leibnitz sagt 1710, dass er

Fig. 37.

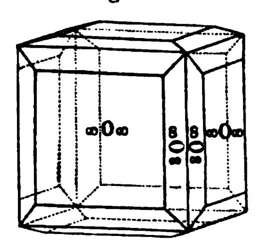
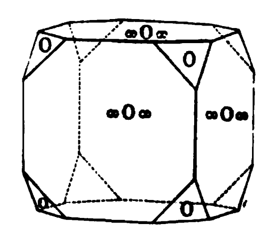


Fig. 38.



diese Eigenschaft schon vor längerer Zeit beobachtet habe und das Mineral deshalb „Thermophosphorus“ nenne.

Calciumchlorat, $Ca(ClO_3)_2$, entsteht neben Chlorid beim Einleiten von Chlor in heisse Kalkmilch; rein erhält man es durch Fällen von Kaliumchlorat mit Calciumfluosilicat; es ist sehr zerfliesslich und krystallisirt nur schwierig.

(108) Chlorkalk. Dieser Körper, der auch den Namen Bleichkalk führt, wurde zuerst als eine Verbindung von Chlor mit Kalk angesehen; Balard stellte dann die Ansicht auf, dass derselbe ein Gemisch von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid sei, $Ca(OCl)_2 + CaCl_2$, welches nach Odling auch als eine Art Doppelsalz, $CaCl(OCl)$, welches zugleich ein Chlorid und Hypochlorit ist, aufgefasst werden kann. Der Chlorkalk entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf gelöschten Aetzkalk; nimmt man dabei Kalkmilch, so findet die Reaction in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung von Eau de Javelle (Bd. I, § 184 u. 185) statt:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2\,H_2O.$$

Nimmt man aber trockenen gelöschten Kalk, so bleibt immer eine grosse Menge desselben unverändert, weil das Calciumchlorid einen Theil des Kalkes mit einer schützenden Decke überzieht. Aber selbst, wenn man das Gemisch von Zeit zu Zeit innig verreibt und andauernd mit Chlor behandelt, gelingt es nicht, einen mehr als 40 Proc. wirksames Chlor enthaltenden Chlorkalk darzustellen, welcher nach Stahlschmidt ein Gemisch von Calciumchlorid und basischem Hypochlorit ist, das sich nach der Gleichung bildet:

$$3\,Ca\genfrac{<}{}{0pt}{}{OH}{OH} + 2\,Cl_2 = 2\,Ca\genfrac{<}{}{0pt}{}{OH}{OCl} + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Setzt man zu dem Product Wasser, so löst sich das Chlorid auf und das basische Hypochlorid zerfällt wie folgt[1]):

$$2\,Ca\!<\!\begin{smallmatrix}OCl\\OH\end{smallmatrix} = Ca\!<\!\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} + Ca\!<\!\begin{smallmatrix}OCl\\OCl.\end{smallmatrix}$$

Wie aber Lunge und Schäppi fanden, lässt sich beim vorsichtigen Arbeiten im Kleinen der Gehalt an freiem Kalk bis auf ein Achtel des Ganzen herabdrücken[2]); ähnliche Resultate erhielt O'Shea[3]). Dass auch bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor nicht aller Kalk in Chlorkalk übergeführt werden kann, beruht darauf, dass dann die bleichende Verbindung sich unter Bildung von Calciumchlorat und Calciumchlorid zersetzt. Behandelt man feuchten Chlorkalk mit Kohlendioxyd, so ersetzt letzteres das Chlor vollständig, woraus hervorgeht, dass Chlorkalk kein Calciumchlorid enthält, aber die von Odling angenommene Constitution hat (Lunge und Schäppi):

$$Ca\!<\!\begin{smallmatrix}Cl\\ClO\end{smallmatrix} + O{=}C{=}O = Ca\!<\!\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!>\!C{=}O + Cl_2.$$

Dieses folgt auch daraus, dass beim Arbeiten mit starkem Ammoniak folgende Reaction stattfindet[4]):

$$3\,CaOCl_2 + 2\,NH_3 = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + N_2\;^{5)}.$$

Löst man Chlorkalk in Wasser, so zerfällt er in Calciumchlorid und Calciumhypochlorit, während absoluter Alkohol nur geringe Mengen des ersteren aufnimmt, welche ein Zersetzungsproduct sind, da Chlorkalk auf Alkohol oxydirend wirkt (O'Shea).

Der Chlorkalk wird in grossen Massen in den Sodafabriken dargestellt, welche die als Nebenproduct abfallende Salzsäure dazu benutzen. Die Destillationsgefässe sind aus mit Theer durchtränkten Sandsteinplatten aufgebaut und die Verbindungsstellen mit Kautschukstricken, auf denen die Platten ruhen, gedichtet (Fig. 39 und 40). Zur Entwickelung des Chlors benutzt man entweder natürlichen Braunstein oder künstliches Dioxyd, das man aus dem Manganchlorid durch Weldon's Process, der unter Mangan beschrieben wird, wiedergewinnt. *A* ist der Hahn, um die Salzsäure einzuführen, durch *B* läuft der Weldon'sche Manganschlamm ein; das Chlor entweicht aus *C*, und *D* ist eine aus Ebonit verfertigte Röhre, durch welche man Dampf einbläst, um die Mischung zu erwärmen. Das Chlor geht durch Thonröhren in grosse Kammern, deren Seitenansicht in Fig. 41 und die obere Ansicht in Fig. 42 dargestellt ist, die entweder aus Bleiplatten,

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 222, 243. — [2]) Ibid. 237, 36; s. auch Lunge und Naef, Ann. Chem. Pharm. 219, 129. — [3]) Journ. chem. Soc. 1883, 1, 410. — [4]) Kolb, Ann. Chim. Phys. [4] 12, 269; Lunge und Schoch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1475. — [5]) Ueber die Constitution des Chlorkalkes, beleuchtet durch die Dissociation der Verbindung, vergl. J. Mijers (Recueil des travaux chimique des Pays-Bas 11, 76).



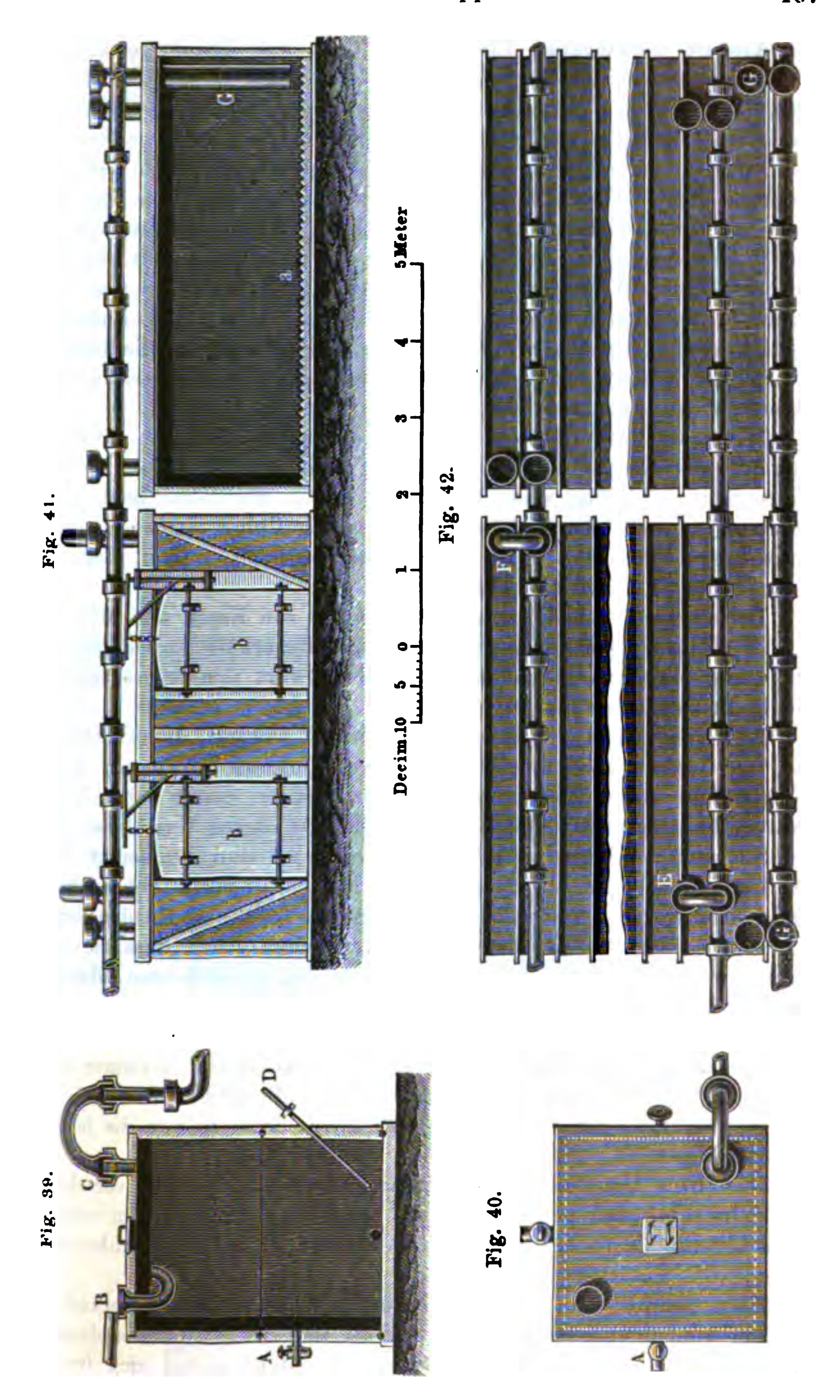


Fig. 41.

Fig. 42.

Fig. 39.

Fig. 40.

mit Asphalt überzogenen Eisenplatten oder mit Theer getränkten Sandsteinplatten aufgeführt sind. Dieselben sind gewöhnlich 18 m lang, 5,5 m weit und 2,1 m hoch. Auf den Boden der Kammern bringt man möglichst gleichmässig dicke Schichten von trockenem, gelöschtem Kalk, welcher mit einem Rechen in Furchen gezogen wird, so dass die höchsten Stellen etwa 15 cm und die niedrigsten ungefähr halb so hoch sind (*a*). Die Kammer befindet sich in einiger Entfernung von dem Chlorentwickelungsgefässe, damit das Gas sich abkühlt und der darin enthaltene Wasserdampf sich möglichst condensirt; das Gas tritt bei *E* ein, und der nicht absorbirte Theil geht in eine zweite Kammer, aus der endlich irgend ein Ueberschuss aus *G* entweicht. Die äussere Ansicht der Kammern mit den Thüren und den Riegeln, welche dieselben verschliessen, zeigt Fig. 41 *bb*.

Wenn der Kalk eingebracht ist, so leitet man Chlor in die erste Kammer, bis sie damit gefüllt ist, was man durch Fenster, die an beiden Seiten eingefügt sind, beobachten kann. Man lässt dann zwei Tage stehen, recht den Kalk um, leitet wieder Chlor ein und, wenn nothwendig, wiederholt man diese Operation noch einmal, bis der Kalk 36 bis 37 Proc. Chlor absorbirt hat.

Der angewandte Kalk muss möglichst frei von Eisen und Mangan sein, weil man sonst einen gefärbten Chlorkalk erhält; auch darf er nur wenig Magnesia enthalten, deren Gegenwart ihn hygroskopisch und leicht zersetzlich macht.

Im ersten Bande (§ 80) ist schon erwähnt worden, dass Chlorkalk auch im Grossen nach dem Verfahren von Deacon gewonnen wird, welcher Chlor durch Zersetzung von Salzsäure bei einer hohen Temperatur, bei Gegenwart von Luft darstellt. Da dieses Gas dabei mit viel Stickstoff verdünnt erhalten wird, so kann man zu seiner Absorption durch Kalk die gewöhnlichen Kammern nicht gebrauchen, sondern muss solche anwenden, in denen der Kalk auf Hürden liegt, Fig. 43 und 44, die so mit einander verbunden sind, dass sie der Chlorstrom nach einander, wie die Pfeile in Fig. 44 andeuten, durchstreicht. Die Gase werden dadurch systematisch entchlort und kommen mit immer weniger gesättigtem Kalk in Berührung, bis sie endlich chlorfrei in die Luft entweichen. Wenn in der ersten Kammer der Kalk gesättigt ist, wird er herausgenommen, dieselbe, mit frischem Kalk beschickt, so mit dem System verbunden, dass sie nun die letzte Kammer bildet.

Deacon's Methode der Darstellung von Chlor ist auf verschiedene Schwierigkeiten gestossen, doch haben sich die von ihm erfundenen Chlorkammern bei dem alten Verfahren als sehr brauchbar erwiesen.

Nach Mond kann man auch die Fabrikation des Chlorkalkes mit dem Ammoniaksodaprocess verbinden, indem man Salmiakdampf über auf 400° erhitztes Nickeloxyd, NiO, leitet, wobei sich freies

Fig. 43.

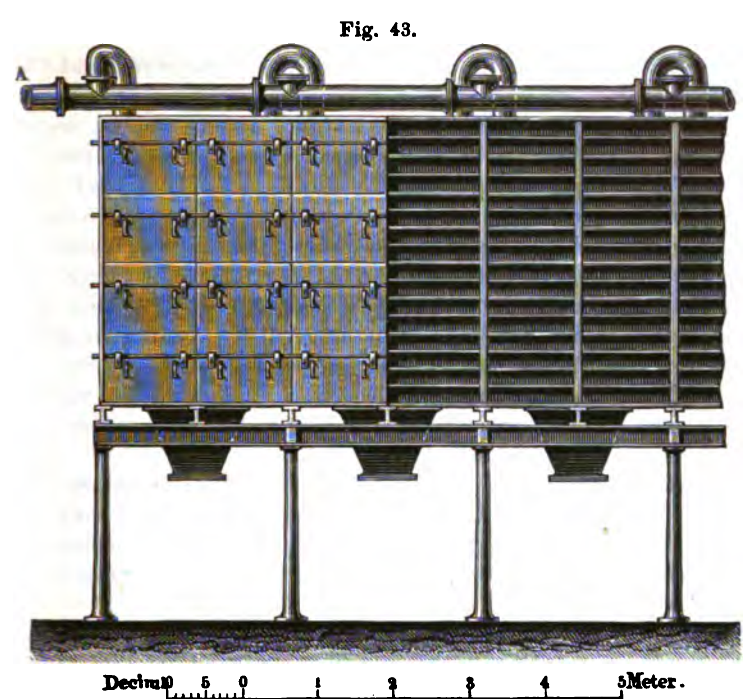
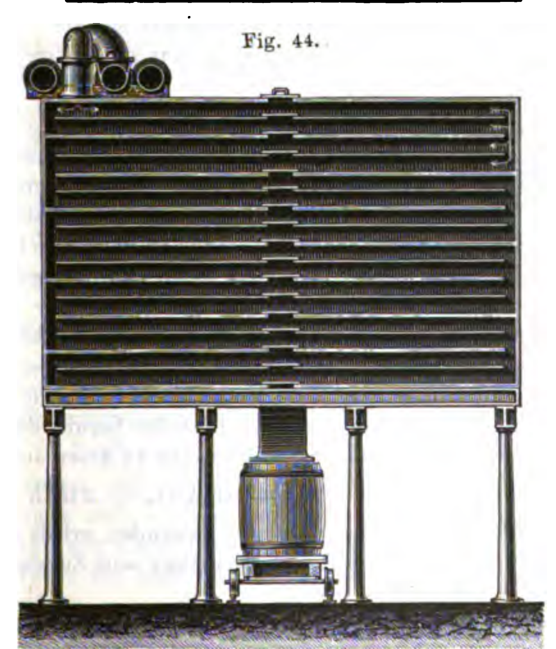


Fig. 44.



Ammoniak und Nickelchlorid bilden. Leitet man dann über letzteres trockene Luft bei 500°, so erhält man wieder Nickeloxyd, und Chlor wird frei.

Guter Chlorkalk ist ein gleichmässiges, weisses Pulver, welches schwach nach unterchloriger Säure riecht und an der Luft nur sehr allmälig feucht wird. Mit Wasser lässt es sich zu einem zarten Brei anrühren, der sich in dem zwanzigfachen Gewicht zum grösseren Theile löst. An der Luft zersetzt er sich allmälig unter Aufnahme von Wasser und Kohlendioxyd; auch in verschlossenen Gefässen erleidet er häufig durch nicht ermittelte Ursachen Zersetzung, welche manchmal plötzlich unter Temperaturerhöhung und Explosion stattfindet. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, verändert er sich fortwährend, wobei Sauerstoff frei wird. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt er sich in Calciumchlorid und Calciumchlorat, welches letztere bei Steigerung der Temperatur unter Sauerstoffentwickelung weiter zerlegt wird.

Lässt man eine concentrirte, wässerige Lösung von Chlorkalk im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdampfen, so erhält man Krystalle von Calciumhypochlorit, $Ca(OCl)_2 + 4\,H_2O$, welches Salz wegen seiner leichten Zersetzlichkeit schwierig im reinen Zustande zu erhalten ist[1]).

Der Chlorkalk, sowie auch die durch Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch erhaltene Lösung dient zum Bleichen leinener und baumwollener Stoffe, die man in einer verdünnten Lösung tränkt und dann in verdünnte Salzsäure taucht, welche Chlor frei macht:

$$Ca(OCl)_2 + 4\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

(**109**) Chlorimetrie. Da der Chlorkalk so häufig technische Anwendung findet und sein Gehalt an wirksamem Chlor oder der Menge, welche auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure frei wird, sehr wechselt, so ist es für den Fabrikanten von der grössten Wichtigkeit, eine Methode zu haben, mit der man das wirksame Chlor rasch und sicher bestimmen kann. Es sind dazu eine Menge von Verfahren vorgeschlagen worden, von welchen wir hier nur einige, die sich in der Praxis eingebürgert haben, kurz berühren können, und im Uebrigen auf Handbücher der quantitativen Analyse verweisen.

Gay-Lussac schlug 1835 eine Methode vor[2]), welche noch jetzt in den Fabriken häufig benutzt wird. Dieselbe beruht darauf, dass Chlor bei Gegenwart von Wasser arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt:

$$H_3AsO_3 + Cl_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2\,HCl.$$

Die Normallösung, welche man jetzt anwendet, erhält man durch Auflösen von 13,96 Arsentrioxyd in Natronlauge und Zusatz von über-

---

[1]) Kingzett, Journ. Chem. Soc. 28, 404. — [2]) Ann. Chim. Phys. [2] 60, 225.



schüssiger Salzsäure zur verdünnten Lösung, welche dann mit so viel Wasser gemischt wird, dass das Volumen genau 1 Liter beträgt; die Chlorkalklösung wird einer abgemessenen Menge der Arsenlösung zugesetzt, bis freies Chlor auftritt, welches durch Entfärbung einer Indigoschwefelsäurelösung angezeigt wird. 10 ccm der Lösung entsprechen 0,1 g Chlor.

Bei diesem Verfahren geht leicht etwas Chlor verloren, und Penot hat daher die Verbesserung eingeführt, eine alkalische Lösung von Arsentrioxyd anzuwenden[1]), welche man durch Lösen von 6,98 g Arsentrioxyd und 30 g krystallisirter Soda in 200 ccm Wasser und Verdünnen auf 1 Liter erhält. Bei Ausführung der Analyse wägt man 10 g Chlorkalk ab, welche man unter allmäligem Zusatz von Wasser fein zerreibt und in einen Literkolben spült, der mit Wasser bis zur Marke gefüllt wird. Von dem gut umgeschüttelten Gemisch bringt man 50 ccm in ein Becherglas und setzt aus einer Bürette die Arsenlösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem mit Stärkekleister und Kaliumjodid befeuchteten Papier keinen blauen Fleck mehr hervorbringt. Wenn man, sobald das Papier nur noch schwach gebläut wird, die Arsenlösung vorsichtig zusetzt und öfters prüft, kann man den Endpunkt der Reaction sehr genau erreichen. Da nun 1 ccm der Arsenlösung 0,005 g Chlor entspricht, so giebt die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter direct an, wie viel Procent wirksames Chlor der Chlorkalk enthält.

Eine andere, leicht ausführbare Prüfungsmethode, die ebenfalls häufig benutzt wird, ist von Graham vorgeschlagen und von Otto[2]) ausgearbeitet worden; sie gründet sich auf folgende Reaction:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + Cl_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,HCl.$$

Man löst 0,784 g reinen Eisenvitriol in Wasser, setzt etwas Schwefelsäure und dann die Chlorkalklösung aus einer Bürette zu, bis alles Ferrosulfat in Ferrisulfat verwandelt ist. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen einer Lösung von reinem Kaliumferricyanid keinen blauen Niederschlag mehr erzeugt. Die Berechnung ist auch hier sehr einfach, da die oben angegebene Menge von Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7\,H_2O$, 0,1 g Chlor entspricht.

Wagner's Methode[3]) beruht darauf, dass Jod und Natriumthiosulfat sich folgendermaassen umsetzen:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Man bereitet sich daher eine Lösung obigen Salzes von bestimmtem Gehalt und setzt sie aus einer Bürette zu der Chlorkalklösung, welche mit einer Lösung von Kaliumjodid gemischt ist, bis die braune Farbe des Jods vollständig verschwunden ist.

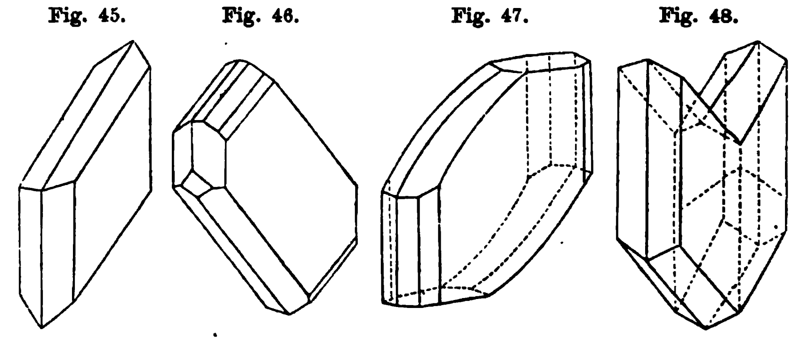
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 59, 59. — [2]) Lehrbuch 2, 2. Abtheil., S. 495. — [3]) Dingl. polyt. Journ, 154, 146.

(110) Calciumsulfit, $CaSO_3$, wird beim Vermischen der Lösung eines Calciumsalzes und eines normalen Sulfites als weisser Niederschlag erhalten, der sich in 800 Thln. Wasser löst. In schwefliger Säure ist er leicht löslich; lässt man diese Lösung an der Luft stehen, so scheiden sich sechsseitige Nadeln, $CaSO_3 + 2H_2O$, aus. Die Lösung des Salzes in schwefliger Säure, welche im Handel unter dem Namen doppeltschwefligsaurer Kalk vorkommt und durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Kalkmilch erhalten wird, benutzen die Bierbrauer, um Bier haltbar zu machen.

Calciumsulfat, $CaSO_4$, kommt im wasserfreien Zustande als Anhydrit vor, welcher sich gewöhnlich zusammen mit Kalkstein oder Steinsalz findet; häufiger tritt es jedoch als Gyps, $CaSO_4 + 2H_2O$, auf, welcher in grossen, monoklinen Krystallen vorkommt, Fig. 45 bis 47, die häufig in Zwillingen auftreten und dann die sogenannten

Fig. 45. Fig. 46. Fig. 47. Fig. 48.



Schwalbenschwanzkrystalle bilden, Fig. 48; der krystallisirte Gyps wird auch Selenit oder Marienglas genannt.

Ferner findet er sich als Fasergyps, der ein mehr oder weniger feinfaseriges Gefüge hat; ferner als körnig krystallinischer Gyps oder Alabaster. Schon in früherer Zeit betrachtete man dieses Mineral als einen dem Kalk nahestehenden Körper, weil er, wie der letztere, durch Brennen mürbe wird. Pott trennte beide als verschiedene Erdarten 1746, und sagt, dass einige Chemiker die künstlich dargestellte Verbindung des Kalkes mit Schwefelsäure für Gyps hielten und sie *gypsum arte factum* nennen; doch glaube er, sie seien verschiedene Körper; aber Marggraf zeigte 1750, dass beide identisch sind.

Der Gyps hat das specif. Gew. 2,31 und verliert einen Theil des Wassers schon bei 40° und fast vollständig bei 100°; die letzten Reste entweichen bei 110°; man erhält so den gebrannten Gyps, welcher sich wieder unter Erwärmen mit Wasser verbindet und erhärtet; auf dieser Eigenschaft beruht die Mehrzahl seiner Anwendungen. Erhitzt man Gyps über 200°, so wird er todtgebrannt, d. h. er vermag nicht mehr, mit Wasser angerührt, einen rasch erhärtenden Brei zu bilden und nimmt Wasser nur langsam auf, ohne zu erhärten. Der

auf gegen 500° erhitzte Gyps verbindet sich mit Wasser ebenfalls erst im Verlaufe von Wochen; aber das Product ist eine harte Masse, welche alabasterartig durchscheinend und dichter als gewöhnlicher Gyps ist. Erhitzt man es dann auf 150°, so geht es wieder in gewöhnlichen, gebrannten Gyps über[1]).

1000 Thle. Wasser lösen bei 0° 2,05 Thle., bei 35° 2,54 Thle. und bei 100° wenig über 2 Thle., da er ein Löslichkeitsmaximum bei 35° hat (Poggiale). Diese Zahlen sind nach Raupenstrauch[2]) zu hoch, da Gyps leicht übersättigte Lösungen bildet. Nach seinen Versuchen lösen 1000 Thle. Wasser

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
$CaSO_4$	0,1756	0,1922	0,2039	0,2170	0,2115	0,2083	0,2032	0,1960	0,1668	0,1757

Shenstone und Cundoll[3]) halten es für wahrscheinlich, dass die Verringerung der Löslichkeit von Calciumsulfat in Wasser bei den Temperaturen zwischen 40 und 150° C. auf ungleiche Löslichkeit von wasserhaltigem und wasserfreiem Gyps zurückzuführen ist. (Vergl. auch Potilitzin, Journ. Russ. phys. chem. Ges. **26**, 170[4]).

Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen und Kochsalz ist der Gyps leichter löslich; nach Anton lösen 1000 Thle. einer gesättigten Kochsalzlösung 8,2 Thle. Gyps. In kochender Salzsäure und Salpetersäure ist er ziemlich löslich und scheidet sich beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln ab; erhitzt man ihn mit Schwefelsäure auf 100°, so verwandelt er sich in eine körnige Masse, von der ein Theil sich löst und beim Erkalten wieder ausscheidet; sie besteht aus mikroskopischen Prismen, welche die Zusammensetzung $CaSO_4 + H_2SO_4$ haben und durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt werden.

Sehr leicht ist der Gyps in einer Lösung von Natriumthiosulfat löslich; setzt man Alkohol zu dieser Flüssigkeit, so scheidet sich ein Syrup ab, der sich beim Stehen in Nadeln verwandelt, welche aus Calciumnatriumthiosulfat zu bestehen scheinen.

Die Anwendungen des Gypses als Dungmittel, Kitt zu Stuckaturarbeiten, Abgüssen u. s. w. sind bekannt. Der künstlich dargestellte, den man durch Fällen einer Calciumchloridlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält, wird *Pearl hardening* oder Annalin[5]) genannt und von den Papierfabrikanten als Füllstoff für billige Papiere benutzt.

Calciumkaliumsulfat, $CaSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$. Diese Verbindung entsteht beim Mischen der Lösungen der beiden Salze (H. Rose); wenn man ein inniges Gemisch gleicher Gewichtstheile der zwei wasserfreien Salze mit weniger als dem gleichen Gewicht Wasser

---

[1]) Schott, Dingl. polyt. Journ. **202**, 52 und 355. — [2]) Monatsh. d. Chem. **6**, 581. — [3]) Chemic. Soc., Apr. 1888. — [4]) Ueber das Semihydrat des Calciumsulfates vergleiche A. Potilitzin, Journ. Russ. phys. chem. Ges. **25**, 207. — [5]) So genannt nach der Annamühle bei Osterode.

anrührt, erstarrt die Masse so rasch, dass sie nicht ausgegossen werden kann; nimmt man 4 bis 5 Thle. Wasser, so erfolgt das Erstarren etwas langsamer, aber noch immer schneller, wie beim Gyps allein; daraus angefertigte Abgüsse sind atlasglänzend und haben nicht das kreideartige Ansehen der gewöhnlichen Gypsgüsse.

Calciumnatriumsulfat, $CaSO_4 + Na_2SO_4$, findet sich als Mineral, welches Glauberit genannt wird und in monoklinen Krystallen auftritt. Natriumsulfat verhält sich gegen gebrannten Gyps nicht wie Kaliumsulfat; erhitzt man einen Theil gefälltes Calciumsulfat mit 50 Thln. Glaubersalz und 25 Thln. Wasser auf 80°, so entsteht eine aus nadelförmigen Krystallen bestehende Masse von der Zusammensetzung $CaSO_4 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$, die sich beim weiteren Erhitzen in kleine Krystalle von Glauberit verwandelt (Fritzsche).

Calciumthiosulfat, $CaS_2O_3 + 6H_2O$, wird durch Erhitzen von Calciumsulfit und Schwefel mit Wasser erhalten; es bildet schiefe, sechsseitige Prismen, die sich im gleichen Gewicht kalten Wassers lösen; erhitzt man die Lösung auf 60°, so zersetzt sie sich unter Abscheidung von Schwefel. Man benutzt das Salz zur Darstellung des Antimonzinnobers, Sb_2OS_2.

(111) Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, wurde zuerst von C. A. Baldewein, der unter dem lateinisirten Namen Balduinus bekannter ist, erhalten, indem er zu alchemistischen Zwecken den *spiritus mundi* auffangen wollte und dazu eine Auflösung von Kreide in Salpetersäure, welche die Feuchtigkeit der Luft rasch anzieht, sehr wirksam hielt. Als er das Präparat zur Trockne abdampfte und die Retorte zufällig zerbrach, bemerkte er, dass das Product im Dunkeln leuchte, wenn es zuvor der Sonne ausgesetzt war. Er machte dies 1674 bekannt, hielt aber die Bereitung geheim. Kunkel jedoch gelang es 1716, diesen Balduin'schen Phosphor nachzumachen.

Calciumnitrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, sehr zerfliesslich und krystallisirt mit 4 Mol. Wasser. Das wasserfreie Salz, welches eine poröse Masse bildet, wird manchmal statt Calciumchlorid als Trockenmittel benutzt. Der sogenannte Mauersalpeter, welcher als Auswitterung an Mauern von Viehställen, Aborten u. s. w. vorkommt, besteht hauptsächlich aus diesem Salz und wurde früher fast ausschliesslich zur Darstellung von Salpeter benutzt.

Trägt man in eine kalt gesättigte Lösung von Calciumnitrat fein vertheilten, mit wenig Wasser angerührten kaustischen Kalk ein, so lange noch Lösung stattfindet und lässt die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche stehen, so erstarrt der Inhalt bald zu einer halbfesten, aus langen Nadeln bestehenden Masse. Die auf Thontellern getrocknete Verbindung besitzt die Zusammensetzung $Ca(NO_3)_2 + Ca(OH)_2 + 2H_2O$ und ist hiernach basisches Calciumnitrat. Erhitzt man

Luft bei 160°, so resultirt ein Körper von der Zusammensetzung $OH-Ca-ONO_2$.

Normales Calciumorthophosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, bildet mit Calciumfluorid verbunden den Apatit, $3\,Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2$ oder $Ca_3(PO_4)_2 + Ca_2(PO_4)F$, in welchem gewöhnlich das Fluor theilweise oder ganz durch Chlor ersetzt ist. Er krystallisirt hexagonal, pyramidal-hemiëdrisch (Bd. I, S. 904, Fig. 349). Die Krystalle kann man künstlich erhalten, indem man ein Gemisch von Calciumphosphat, Kaliumfluorid und Kaliumchlorid zur Rothgluth erhitzt, wobei chlorfreier Fluorapatit entsteht, während, wenn man Calciumphosphat mit Steinsalz auf etwa 1000° erhitzt, sich Chlorapatit bildet [1]). Phosphorit ist krystallinischer Apatit, der in mächtigen Massen in Estremadura vorkommt und Osteolit ist eine erdige Varietät desselben.

Calciumphosphat bildet auch den Hauptbestandtheil der Coprolite, welche in verschiedenen sedimentären Formationen vorkommen und unzweifelhaft organischen Ursprunges sind; der sogenannte Sombreroguano, der auf der Insel Sombrero und anderen Inseln der Caraibischen See vorkommt, besteht ebenfalls der Hauptsache nach aus Calciumphosphat und enthält Krystalle von Ornithit, $Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2O$. Knochenasche enthält gegen 80 Proc. Calciumphosphat; die übrigen Bestandtheile sind Magnesiumphosphat, Calciumcarbonat und Calciumfluorid.

Reines Calciumphosphat erhält man als weissen Niederschlag, durch Fällung einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Calciumchlorid mit überschüssigem, phosphorsaurem Natron; es ist in kaltem Wasser kaum löslich und wird durch kochendes Wasser allmälig unter Bildung des unlöslichen basischen Salzes, $Ca_3(PO_4)_2 + Ca_2(PO_4)OH$ [2]), zerlegt, während ein saures Salz in Lösung geht; die Zersetzung geht sogar in der Kälte vor sich, weshalb man eine genaue Bestimmung der Löslichkeit nicht machen kann [3]); Wasser, welches Ammoniaksalze, Chilisalpeter, Kochsalz und verschiedene andere Salze enthält, löst es reichlicher. Es ist leicht löslich in allen Säuren und selbst kohlensäurehaltigem Wasser, was erklärt, dass es die Pflanzen aufnehmen und in den Samen anhäufen können. Lässt man seine Lösung in Essigsäure verdampfen, so scheidet sich das Salz in Krystallen aus (Warrington).

Einfachsaures Calciumorthophosphat, $HCaPO_4$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Mischen einer Lösung von Calciumchlorid mit dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron bildet und 2 Mol. Wasser enthält; dieses Salz findet sich häufig in Harn-

---

[1]) Ditte, Compt. rend. 95, 1592; 99, 792. — [2]) Ueber Bildung und Verhalten basischer Calciumphosphate und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke vergl. O. Förster, Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 13. — [3]) R. Warrington, Journ. Chem. Soc. [2] 11, 983.

steinen und dem Absatz des Urins in mikroskopischen, zu Rosetten gruppirten Krystallen.

Zweifachsaures Calciumphosphat, $H_4Ca(PO_4)_2$, erhält man in rhombischen Tafeln, welche ein Molecül Wasser enthalten, wenn man eines der vorhergehenden Salze in der erforderlichen Menge verdünnter Phosphorsäure löst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Behandelt man es mit kaltem Wasser, so bildet sich das wasserhaltige einfachsaure Phosphat, $CaHPO_4 + 2H_2O$, während kochendes Wasser es in das wasserfreie, einfachsaure Phosphat verwandelt (Erlenmeyer).

Das zweifachsaure Phosphat wird im Grossen dargestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Knochenasche, Phosphorit, Coprolite, Sombreroguano u. s. w. und dient zur Darstellung von Phosphor und künstlichem Dünger; das sogenannte Superphosphat des Handels ist ein Gemisch dieses Salzes mit Gyps.

Calciumpyrophosphat entsteht nach v. Knorre[1]), wenn man zu einer Lösung von saurem Natriumpyrophosphat, $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$, Chlorcalciumlösung hinzufügt. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinisch werdendes Salz von der Zusammensetzung $Ca_2P_2O_7 + 2CaH_2P_2O_7 + 6H_2O$ aus. Durch längeres Kochen zersetzt sich die Verbindung, unter Zurücklassung eines Salzes von der Formel:

$$CaH_2P_2O_7 + Ca_2P_2O_7 + 3H_2O.$$

Calciumhypophosphit, $Ca(PO_2H_2)_2$, wird in der Medicin angewandt und durch Kochen von Phosphor mit Kalkmilch erhalten. Es krystallisirt in biegsamen, vierseitigen, glänzenden Säulen, die in Weingeist unlöslich sind.

(112) Silicate des Calciums kommen in fast allen kieselsäurehaltigen Mineralien vor; einige derselben enthalten nur oder wenigstens vorzugsweise Calcium (neben isomorphen Metallen), wie Wollastonit, $CaSiO_3$, Xonaltit, $4CaSiO_3 + H_2O$, Okenit, $H_2CaSi_2O_6 + H_2O$, Gyrolit, $H_2Ca_2Si_3O_9 + H_2O$, Apophyllit, $4H_2CaSi_2O_6 + KF + 4H_2O$, u. s. w.

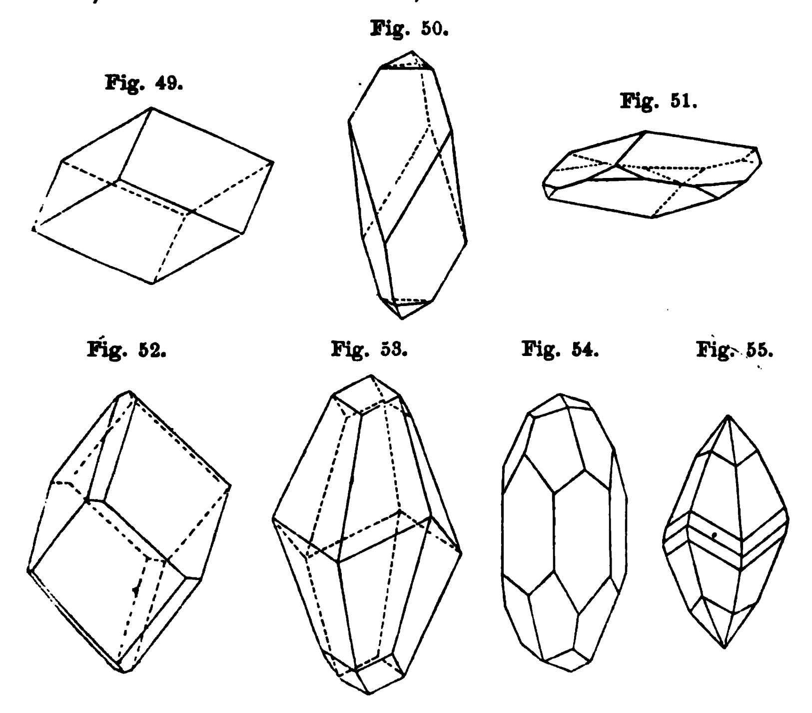
Calciumcarbonat, $CaCO_3$. Wie schon erwähnt, kommt dieses Salz in mächtigen Massen, oft ganze Gebirgsketten bildend, vor und findet sich in den ältesten Formationen als Urmarmor und in verschiedenen sedimentären Schichten als Marmor, Kalkstein, Muschelkalk, Kreide, lithographischer Schiefer u. s. w. Im krystallisirten Zustande bildet es den Kalkspath, der in verschiedenen hexagonalen und meist hemiëdrischen Gestalten auftritt, Fig. 49 bis 57, und öfters auch Zwillinge bildet, Fig. 58 (a. S. 168). Andererseits bildet es den

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 21, 769.



Arragonit, welcher in rhombischen Säulen krystallisirt, Fig. 59, und auch in Durchkreuzungszwillingen vorkommt, Fig. 60. Beide Mineralien wurden zuerst von **Werner** 1788 unterschieden und **Haüy** zeigte dann, dass ihre Krystallformen vollständig von einander abweichend sind. Längere Zeit glaubte man, dass diese Verschiedenheit darauf beruhe, dass der Arragonit stets Strontium enthalte, obgleich verschiedene Chemiker in einigen Arragoniten kein Strontium finden konnten. Die Entdeckung des Dimorphismus durch **Mitscherlich** (Bd. I, § 690) klärte dann die Sache auf.

Calciumcarbonat bildet auch den Hauptbestandtheil der Eierschalen, der Schalen der Crustaceen, Mollusken und der Korallen.



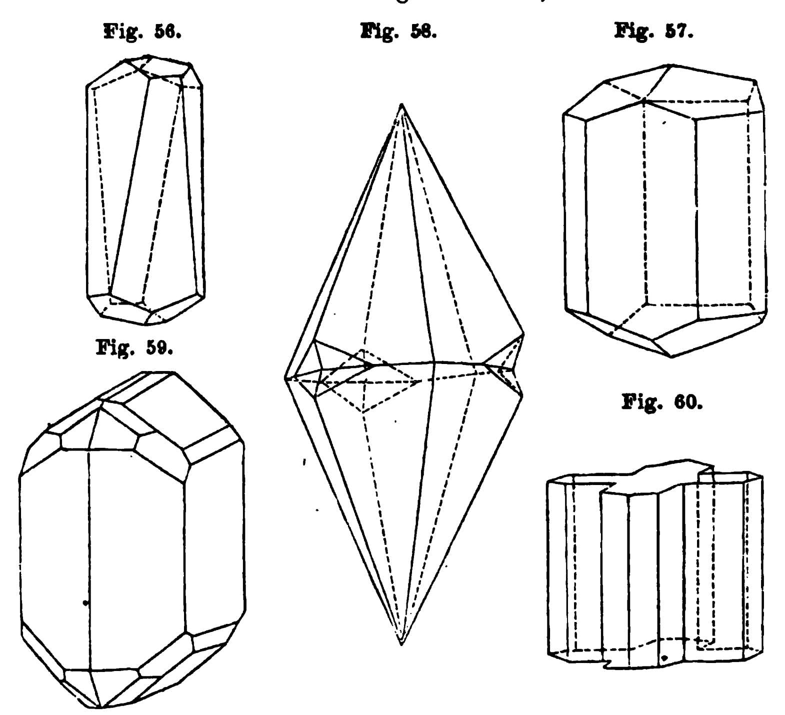
Fällt man ein Kalksalz mit einem kohlensauren Alkali, oder Kalkwasser durch Kohlendioxyd, so ist der Niederschlag anfangs flockig und amorph. Der durch wenig Kohlendioxyd in kaltem Kalkwasser entstehende Niederschlag verwandelt sich bald in Kryställchen von Kalkspath und der aus heissem Kalkwasser sich abscheidende in solche von Arragonit (G. **Rose**). Eine Auflösung von Calciumcarbonat in Kohlendioxyd scheidet beim Stehen an der Luft nur Kalkspath, beim Erhitzen über 90° aber nur Arragonit aus (J. **Hall**, **Buchholz**, G. **Rose**).

Erhitzt man amorphes, gefälltes Calciumcarbonat längere Zeit mit einer Salmiaklösung auf 150 bis 180°, so verwandelt es sich in Kry-

ställchen von Kalkspath, während, wenn man eine Lösung von Calciumchlorid und Harnstoff auf 140° erhitzt, sich neben Kalkspath auch Arragonit bildet, wobei folgende Reaction stattfindet [1]):

$$CO(NH_2)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O = CaCO_3 + 2\,NH_4Cl.$$

Calciumcarbonat ist nicht löslich in Wasser; 1 Liter löst in der Kälte und beim Kochen etwa 0,018 g; bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Ammoniak ist es noch weniger löslich; dagegen löst es sich leicht in kohlensäurehaltigem Wasser, welches zuerst von


Fig. 56. Fig. 58. Fig. 57. Fig. 59. Fig. 60.

Cavendish 1767 beobachtet wurde. Ein Liter mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser löst bei 0° 0,70 g und bei 10° 0,88 g des Salzes und unter erhöhtem Druck steigert sich die Löslichkeit bis zu 3 g pro Liter, aber nicht höher (Caro).

Lässt man die Lösung bei einer niedrigen Temperatur stehen, so scheiden sich sechsseitige Säulen von der Formel $CaCO_3 + 5\,H_2O$ aus, welche man auch in Pumpenröhren und in Teichen an Conferven ansitzend, beobachtet hat. Dieses Salz verliert sein Wasser schon bei 19°.

Kocht man eine Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäure-

[1]) Bourgeois, Bull. Soc. chim. 47, 81.



haltigem Wasser, so bleiben im Liter 34 mg in der Lösung, welche dann Kalkwasser nicht mehr trübt[1]).

Ueber Schmelzung von kohlensaurem Calcium vergl. Chatelier[2]).

Mörtel und Cement.

Je nach seiner Verwendung unterscheidet man Luft- und Wassermörtel.

Luftmörtel. Kalkmörtel bildet ein Gemenge von Kalkbrei (gebranntes Calciumcarbonat mit Wasser) mit Sand. Die Menge von Sand richtet sich zunächst nach dem Gehalt an Calciumoxyd in dem Kalkstein; fetter Kalk, d. h. solcher, welcher keine Magnesia oder nur wenig enthält, bindet mehr Sand, als magerer, Magnesia in grösserer Menge enthaltender Kalk. Das Mengenverhältniss zwischen Kalk und Sand richtet sich indess mehr nach der Verwendung des Mörtels. Für Mauerwerk beträgt dasselbe 1 Thl. Kalk und 4 Thle. Sand und für Putz und Bewurf nur 2 Thle. Sand auf 1 Thl. Kalk. Durch das sogenannte Löschen des gebrannten Kalkes mit Wasser bildet sich Calciumhydroxyd, welches sich theilweise in Wasser löst und beim Austrocknen des Mörtels auskrystallisirt und Anlass zur Bildung einer festen Masse giebt. Das eigentliche Erhärten des Mörtels beruht indess vorzugsweise auf Bildung von Calciumcarbonat, welches durch Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft auf das Calciumhydroxyd, unter Abspaltung von Wasser, entsteht. Die Bildung von Calciumcarbonat ist vom Wassergehalt des Mörtels abhängig und soll am leichtesten bei einem solchen von 1 Proc. erfolgen. Das entstehende Carbonat besitzt zunächst amorphe Beschaffenheit und geht nach und nach in den krystallinischen Zustand über, so dass die Festigkeit des Mauerwerkes stetig zunehmen muss. Früher nahm man an, dass der Sand in Berührung mit dem Kalk, nach und nach aufgeschlossen, d. h. in lösliche Kieselsäure übergeführt würde, welche im Stande sei, sich mit Calcium zu Silicat zu vereinigen, so dass auch die Silicatbildung Ursache der zunehmenden Festigkeit des Mörtels sei. Nach den Untersuchungen von Winkler rührt indess die Kieselsäure, welche im alten Mörtel constatirt wurde, von einem Gehalt an Thon (Aluminiumsilicat) des angewandten Kalkes her. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass an den Berührungsstellen zwischen dem Mörtel und den Steinen des Mauerwerkes Calciumsilicat entsteht. Der Vergleich der Zusammensetzung von Mörtel verschiedenen Alters beweist jedenfalls, dass eine solche Silicatbildung nur ganz allmälig erfolgt, so dass dieselbe die Erhärtung nur unwesentlich beeinflussen kann. Die folgende Aufstellung, welche Muspratt's Technischer Chemie entnommen wurde, liefert die Zusammensetzung von frischem und altem Mörtel.

[1]) A. W. Hofmann, Jahresb. 1865, S. 171. — [2]) Compt. rend. 115, 1109.



	Frisch bereitet	Jahre alt								
		1	30	100	200	300	600	1300	2000
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Calciumcarbonat .	1,5—3,2	9—10	13	13,4	8—13	14	13,6	10	5
Calciumhydroxyd .	11,3—8,6	4—5,5	2	1,4	0,4—1	0,7	0,4	—	—
Calciumoxyd, an SiO_2 gebunden .	—	—	0,15	0,3	0,6—1,2	2,2	2,7	9	20
Lösliches Siliciumdioxyd	—	—	0,35	0,5	1—2	3,5	3,3	2,5	—
Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, löslich	0,6—1,2	0,9 —1,2	1,1	0,6	0,4—0,6	0,5	0,7	2	4
Thon	1,1—0,8	0,95—1	0,55	0,7	0,1—0,6	0,7	0,3	—	—
Sand etc.	85,5—8,6	82—84	82,8	81,8	81,4—88	78,5	79	75,5	75

Wassermörtel oder hydraulische Mörtel, Cemente, nannte man Gemenge von gewöhnlichem Mörtel mit Trass und Puzzulane. Je nach der Art der Darstellung und Eigenschaften unterscheidet man speciell:

Hydraulische Kalke, welche durch Brennen von Thon enthaltenden Kalksteinen erhalten werden und mit Wasser angerührt löschen.

Romancemente, welche ebenfalls durch Brennen von thonreichen Kalksteinen entstehen, indess mit Wasser nicht löschen. In dem betreffenden Gestein ist der Thon, in Gegensatz zum ersteren, sehr gleichmässig vertheilt, so dass derselbe nach dem Brennen gemahlen werden muss.

Portlandcemente werden entweder aus Kalkmergeln oder aus Mischungen von kalk- und thonhaltigem Gestein durch Brennen und nachheriges Mahlen erhalten.

Puzzulancemente sind Producte, welche durch Mischen gemahlener Kalkhydrate mit gemahlenen hydraulischen Zuschlägen (Puzzulanerde, Trass, gebrannter Thon) hergestellt werden.

Die Kalksteine, welche zur Bereitung von Romancementen Verwendung finden können, enthalten 23 bis 26 Proc. Thon, welcher beim Behandeln derselben mit Salzsäure ungelöst zurückbleibt. Die folgende Aufstellung zeigt die Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen und unlöslichen Theiles solcher Kalksteine.

		I Proc.		II Proc.	
$CaCO_3$	in HCl löslich	67,12	75,91	66,99	76,0.
$MgCO_3$		1,33		1,67	
$FeCO_3$		5,50		6,95	
$MnCO_3$		1,55		—	
Al_2O_3		0,41		0,39	
SiO_2	in HCl unlöslich	16,51	23,64	16,89	23,30
Al_2O_3		4,2		4,32	
Fe_2O_3		1,03		1,72	
Mn_2O_3		0,61		—	
MgO		0,41		0,37	
CaO		—		—	
K_2O		0,88		—	

Analyse eines fertigen Romancements.

CaO	55,78
MgO	1,62
Al_2O_3	8,90
Fe_2O_3	6,05
$K_2O(Na_2O)$	1,81
SiO_2	22,53
CO_2	1,46
H_2SO_4	1,85

Auch viele Mergel sind zur Herstellung von hydraulischem Mörtel geeignet. Erforderlich ist, dass dieselben, mit Salzsäure behandelt, einen thonigen Rückstand von circa 25 Proc. hinterlassen.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung einiger bayerischer Mergel, sowie der aus denselben erhaltenen Cemente.

1. Mergel.

		I	II	III
$CaCO_3$	in Salzsäure löslich	55,87	59,33	61,08
$MgCO_3$		0,6	0,88	1,08
$MnCO_3$		—	—	0,40
Fe_2O_3		5,03	6,93	4,95
Al_2O_3		1,16	4,07	2,83
$CaSO_4$		0,74	1,02	0,26
H_2O		1,04	4,12	2,28
CaO	in Salzsäure unlöslich	0,7	—	—
Fe_2O_3		2,04	1,1	1,36
Al_2O_3		2,60	1,63	0,8
SiO_2		29,19	20,14	24,05
K_2O		0,35	0,28	0,35
Na_2O		0,50	0,46	0,50

2. Cemente.

		I	II	III
CaO	in Salzsäure löslich	44,96	46,07	47,53
MgO		1,52	0,9	2,04
Mn_2O_3		—	—	0,56
Fe_2O_3		5,83	5,0	7,34
Al_2O_3		6,43	7,13	4,15
CO_2		4,52	1,38	5,58
H_2SO_4		1,20	1,96	0,40
K_2O		0,45	0,25	0,48
Na_2O		0,64	0,56	0,60
Fe_2O_3	in Salzsäure unlöslich	0,40	0,58	0,80
Al_2O_3		0,74	0,36	0,60
SiO_2		32,60	34,07	28,56
H_2O		0,72	1,47	1,20

Die Darstellung von Portlandcement wurde zuerst von Aspdin ausgeführt. Der zur Anwendung kommende Kalk muss leicht zertheilbar sein; vorzugsweise kommen Mergel, Süsswasserkalk und Kreide in Betracht. Die Zusammensetzung geeigneter Thone ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	I	II	III
SiO_2	60,06	59,25	62,48
Al_2O_3	17,79	23,12	20,0
Fe_2O_3	7,08	8,53	7,33
CaO	9,92	—	6,30
MgO	1,89	2,80	1,16
K_2O	2,50	1,87	1,74
Na_2O	0,73	1,60	0,37
$CaSO_4$	0,60	2,73	0,60

Die Zusammensetzung von Portlandcement verschiedenen Ursprungs ergiebt sich aus nachfolgender Tabelle:

	Englischer Portlandcement			Bonn	Kufstein	Lüneburg
CaO	54,11	54,40	57,0	57,18	55,78	62,02
MgO	0,75	0,86	2,5	1,32	1,62	1,13
Al_2O_3	7,75	7,73	6,5	9,20	8,9	6,52
Fe_2O_3	5,30	5,50	4,5	5,12	6,05	2,82
K_2O	1,10	0,86	1,0	0,58	0,75	0,57
Na_2O	1,66	1,78	0,2	0,70	1,06	1,7
SiO_2	22,23	23,72	15,9	23,36	22,53	22,58
H_3PO_4	0,75	—	—	—	—	—
H_2SO_4	1,0	1,12	—	0,64	1,85	1,15
CO_2	2,15	2,80	2,6	—	—	—
Unlösliches	2,20	—	9,4	1,90	1,46	1,51
Wasser	1,0	0,96	0,4	—	—	—

Gewöhnlich nimmt man an, dass die Eigenschaft der Cemente, unter Wasser zu erhärten, darauf beruhe, dass die Kieselsäure durch das Brennen aufgeschlossen, d. h. in einen Zustand übergeführt wird, welcher dieselbe befähigt, sich mit den Oxyden zu einem harten, wasserhaltigen, den Zeolithen ähnlichen Silicat zu verbinden. Hiermit im Widerspruch stehen Untersuchungen von C. Schott, welcher fand, dass Portlandcement mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat oder Natriumcarbonat noch besser erhärtet, als mit Wasser [1]).

Winkler erklärt die Erhärtung von Romancementen und anderer, mit Puzzulane oder Trass dargestellten Cemente durch Vereinigung von Calciumhydroxyd mit Kieselsäure zu einem basischen Silicat [2]).

Die zur Herstellung von Puzzulancementen in Anwendung kommenden Puzzulane kommen bei Puzzuoli, bei Neapel, ferner in der Auvergne und Hérault vor. Die Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen:

		Italienische Puzzulane		Hérault	Auvergne
SiO_2 . . .	in Salzsäure löslich	10,24	19,5	21,0	28,2
Al_2O_3 . . .		9,0	9,7	10,7	2,0
Fe_2O_3 . . .		4,76	6,3	6,8	21,8
CaO . . .		1,90	8,0	1,5	9,0
MgO . . .		—	0,9	1,1	—
K_2O . . . Na_2O . . .		1,50	2,6	3,0	1,2
H_2O . . .		—	10,2	12,1	4,1
SiO_2 . . .	in Salzsäure unlöslich	48,89	32,7	33,5	25,0
Al_2O_3 . . .		12,27	8,1	8,2	6,7
CaO . . .		—	1,2	1,3	1,3
K_2O . . .		2,87	—	—	—
Na_2O . . .		6,23	—	—	—

An Stelle von Puzzulane kommt auch Tuffstein und Trass zur Verwendung, welche den ersteren ähnlich sind und im Brohlthale, sowie in Holland natürlich vorkommen. Sowohl Trass als auch Puzzulane erhärten mit Kalk nur dann unter Wasser, wenn dieselben nicht vorher erhitzt werden.

Sulfide des Calciums.

(113) Calciummonosulfid, CaS, erhält man durch Glühen des Sulfates mit Kohlenpulver oder wenn man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlendioxyd über glühenden Kalk leitet (Schöne). Es ist eine weisse, in Wasser unlösliche Masse, die an feuchter Luft nach Schwefelwasserstoff riecht.

Man erhält es auch als weisses Pulver, wenn man Schwefelwasserstoff über auf 60° erhitztes Calciumhydroxyd leitet [3]).

[1]) Dingler's polyt. Journ. 202, 437. — [2]) Journ. f. prakt. Chemie 67, 444. — [3]) Veley, Journ. chem. Soc. 1885, 1, 478.

Das Calciummonosulfid hat die Eigenschaft, dem Licht ausgesetzt, im Dunkeln zu leuchten; dies wurde schon 1750 von Marggraf beobachtet, welcher angiebt, dass man durch Calciniren von Gyps mit brennbaren Substanzen einen Leuchtstein erhalte. Canton lehrte dann 1768 einen solchen durch Glühen von calcinirten Austernschalen mit Schwefel zu bereiten, welches Präparat Canton's Phosphor genannt wurde.

Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2 + 6 H_2O$, bildet sich, wenn man Schwefelwasserstoff unter Abkühlen in einen dicken Kalkbrei leitet. Aus der concentrirten Lösung scheidet es sich bei 0° in farblosen Prismen aus, welche äusserst leicht in Wasser und Weingeist löslich sind und beim Erwärmen im Krystallwasser schmelzen, wobei Schwefelwasserstoff entweicht, was rascher stattfindet, wenn man Luft durchleitet, wobei sich Calciumhydroxysulfid, $Ca(OH)SH + 3 H_2O$, bildet, das in kleinen vierseitigen Prismen krystallisirt, welche leicht in Wasser löslich sind, sich aber rasch damit in Calciumhydroxyd und Calciumhydrosulfid zersetzen [1]).

Das Calciumhydrosulfid ist der Hauptbestandtheil des sogenannten Grünkalkes, welcher in der Gerberei zum Enthaaren der Häute Anwendung findet.

Calciumdisulfid, CaS_2, erhält man in gelben Krystallen, die drei Molecüle Wasser enthalten, wenn man Kalkmilch mit einem Ueberschuss von Schwefel kocht und die filtrirte Lösung erkalten lässt. Kocht man 1 Thl. Schwefelblumen mit 2 Thln. gelöschtem Kalk und 40 Thln. Wasser mehrere Stunden, dampft dann auf ein Viertel ein und lässt das Filtrat in einem verschlossenen Gefässe stehen, so scheiden sich orangefarbige Prismen von $Ca_3S_8O_2 + 10 H_2O$ ab, deren Flächen violettroth schimmern und von Wasser unter Abscheidung

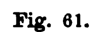
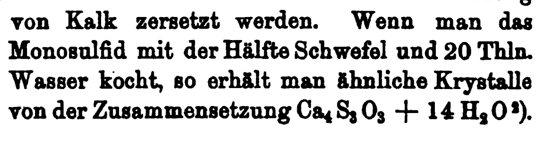
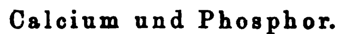


Fig. 61.



von Kalk zersetzt werden. Wenn man das Monosulfid mit der Hälfte Schwefel und 20 Thln. Wasser kocht, so erhält man ähnliche Krystalle von der Zusammensetzung $Ca_4S_3O_3 + 14 H_2O$ [2]).



Calcium und Phosphor.

(114) Calciumphosphid, Ca_2P_2, erhält man durch Erhitzen von Calcium und Phosphor unter Steinöl. Wenn man Phosphordämpfe über glühenden Kalk leitet, so erhält man Calciumphosphid, gemischt mit Calciumpyrophosphat, als eine rothe, braune oder fast schwarze Masse. Zu dieser Darstellung benutzt man den Apparat Fig. 61; der mit Kalk gefüllte

[1]) Divers und Shimidzu, Journ. Chem. Soc. 1884, 1, 270. — [2]) Geuther, Ann. Chem. Pharm. 224, 178.

Tiegel ist am Boden durchbohrt; in diese Oeffnung passt der Hals des Phosphor enthaltenden Kölbchens. Nachdem der Tiegel glüht, erhitzt man das Kölbchen, um den Phosphor zu verflüchtigen, welcher den glühenden Kalk in Phosphid verwandelt:

$$14\,CaO + 14\,P = 5\,Ca_2P_2 + 2\,Ca_2P_2O_7.$$

Man benutzt das Präparat zur Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs (Bd. I, § 359).

Erkennung und Bestimmung des Calciums.

(115) Die in einer nichtleuchtenden Flamme flüchtigen Calciumverbindungen ertheilen derselben eine rothe Färbung, welches zuerst Ribbentrop 1796 beobachtete. Das Spectrum dieser Flamme enthält verschiedene Linien, von denen die grüne Caβ intensiv und sehr charakteristisch ist. Als zweites, nicht minder charakteristisches Kennzeichen kann die ebenfalls sehr intensive, orange Linie Caα dienen. Die anderen grünen und orangen Linien sowie eine blaue sind weniger charakteristisch. Durch das Spectroskop lassen sich noch $^6/_{100000}$ mg Calciumchlorid und ähnliche Calciumsalze erkennen. Um das Calcium auf diese Weise in feuerbeständigen Salzen, welche von Salzsäure angegriffen werden, nachzuweisen, lässt man eine kleine Menge des fein gepulverten Körpers an die befeuchtete, plattgeschlagene Oese eines feinen Platindrahtes anfritten und dann in die Oese einen Tropfen Salzsäure fallen. Man schiebt nun dieselbe in den heissesten Theil der Flamme, wo die Salzsäure als Leidenfrost'scher Tropfen ohne zu kochen verdampft; in dem Augenblick, wo der letzte Antheil in Dampf verwandelt wird, blitzt ein glänzendes Calciumspectrum auf, das je nach der Menge des vorhandenen Calciums mehr oder weniger lange anhält. Silicate, welche von Salzsäure nicht angegriffen werden, schliesst man durch Erhitzen mit etwas feuchtem Ammoniumfluorid auf, welches man durch Glühen verjagt und den Rückstand mit Schwefelsäure erhitzt.

Die Empfindlichkeit der Reaction ergiebt sich aus folgenden Beispielen:

Ein Tropfen Meerwasser, am Platindraht verflüchtigt, zeigt eine starke Natriumreaction und nach Verflüchtigung des Kochsalzes eine schwache Calciumreaction, die durch Befeuchten des Drahtes mit Salzsäure momentan höchst intensiv wird.

Bringt man einen Tropfen des Dürkheimer oder Kreuznacher Mineralwassers auf den Draht, so erhält man die Linien Naα, Liα, Caα und Caβ.

Cigarrenasche mit etwas Salzsäure befeuchtet und in die Flamme gehalten, giebt die Linien Naα, Kα, Liα, Caα und Caβ.

Kaliglas einer Verbrennungsröhre giebt für sich erhitzt Naα und Kα und mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure behandelt noch Caα, Caβ und Spuren von Liα.

Um Calcium von Kalium und Natrium zu trennen, setzt man zu der Lösung Ammoniumcarbonat, welches Calciumcarbonat fällt; da dieses letztere Salz, wie schon erwähnt, nicht ganz unlöslich in Wasser ist, so erzielt man eine schärfere Trennung durch Fällen mit Ammoniumoxalat, da Calciumoxalat in neutraler oder ammoniakalischer Lösung so gut wie unlöslich ist. Man wendet diese Reaction gewöhnlich zur quantitativen Bestimmung von Calcium an und führt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag, der die Zusammensetzung $CaC_2O_4 + H_2O$ hat, durch gelindes Glühen in das Carbonat oder, was vorzuziehen ist, durch heftiges Glühen in das Oxyd über, welches man wägt. Manchmal wird Calcium auch als Sulfat bestimmt; die Fällung mit Schwefelsäure muss dann bei Gegenwart von Alkohol vorgenommen werden, womit man auch den Niederschlag auswäscht.

Das Atomgewicht des Calciums wurde zuerst genau von Erdmann und Marchand[1]) durch Glühen von reinem Kalkspath und gefälltem Calciumcarbonat bestimmt; aus ihren Versuchen ergiebt sich dasselbe, wenn $O = 15{,}96$ und $C = 11{,}97$ ist, zu 39,88, 39,90, 39,93 oder im Mittel 39,9. Durch Analyse organischer Kalksalze kam Baup zu der Zahl 39,87[2]).

Strontium.

$Sr = 87{,}2.$

(116) Das bei Strontian in Schottland vorkommende Strontiumcarbonat oder der Strontianit wurde zuerst für Baryumcarbonat angesehen; dass dieses Mineral eine eigenthümliche Erde enthalte, vermuthete Crawford 1790; diese Vermuthung stützte er auf von Cruikshank angestellte Versuche. Klaproth scheint dies nicht gewusst zu haben, als er 1793 die Eigenthümlichkeit der Strontianerde nachwies[3]), und in demselben Jahre kam Hope zu demselben Resultate und beschrieb einige Strontiumsalze genauer[4]). Das Metall wurde von H. Davy 1808 isolirt.

Strontium findet sich hauptsächlich als Sulfat oder Cölestin und Carbonat oder Strontianit. Viele Arragonite und manche Kalkspathe enthalten kleine Mengen von Strontiumcarbonat, ebenso viele Kalksteine, Marmorarten, Kreide u. s. w., doch gewöhnlich nur Spuren. Barytcölestin enthält die Sulfate des Baryums und Strontiums, und

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 26, 472; 31, 257; 37, 75 und 50, 235. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 52, 212. — [3]) Crell's Ann. 1793; 2, 180 und 1794, 1, 99. — [4]) Account of a Mineral from Strontian. Trans. Roy. Edinb. 4, 3.



das letztere kommt auch in kleiner Menge in verschiedenen Schwerspathen vor. Als Silicat findet sich Strontium im Brewsterit, $H_4(BaSr)Al_2Si_6O_{18} + 3H_2O$.

Viele Soolquellen und Mineralwässer enthalten Spuren von Strontiumchlorid oder Strontiumsulfat in Lösung, sowie viele harte Wasser, wie das von London; Strontium ist auch im Meerwasser aufgefunden worden und in der Asche von *Fucus vesiculosus*.

Davy erhielt das Metall durch Elektrolyse von befeuchtetem Strontiumhydroxyd und Strontiumchlorid. Besser stellt man es nach Bunsen und Matthiessen auf die Weise dar, dass man einen Tiegel und eine darin befindliche poröse Thonzelle mit wasserfreiem Strontiumchlorid, welches etwas Salmiak enthält, so anfüllt, dass das durch Erhitzen geschmolzene Salz in der Zelle viel höher steht, als im Tiegel. Die Zelle ist von einem Cylinder aus Eisenblech umgeben, welcher als positiver Pol dient, in dieselbe taucht in das Salz ein von einem irdenen Pfeifenstiel umgebener Eisendraht, welcher den negativen Pol bildet und der nur 6 mm aus dem Stiele hervorragt und in einem feinen Clavierdraht endet. Man erhitzt so stark, dass das geschmolzene Salz der Thonzelle auf seiner Oberfläche eine dicke Kruste bildet, wodurch die aufsteigenden Metallkügelchen vor der Luft geschützt werden und sich vereinigen können [1]).

Man erhält das Metall auch nach B. Franz [2]), wenn man das aus 260 g Natrium und 1 kg Quecksilber dargestellte Amalgam wiederholt mit gesättigten Lösungen von Strontiumchlorid auf 90° erhitzt und das so erhaltene Strontiumamalgam rasch mit Wasser wäscht und zwischen Fliesspapier trocknet. Man erhitzt es dann im Wasserstoffstrome in einem eisernen Reductionstiegel, bis sich alles Quecksilber verflüchtigt hat, wobei ein Regulus von Strontium zurückbleibt.

Es ist ein gelbes Metall, das härter als Calcium und Blei ist und sich leicht zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu Draht ziehen lässt; es hat das specif. Gew. 2,5, schmilzt bei mässiger Rothgluth und ist elektronegativer als Calcium und die Alkalimetalle. Es oxydirt sich leichter als Calcium an der Luft, verbrennt beim Erhitzen mit grossem Glanze und zersetzt Wasser sehr stürmisch.

Strontium und Wasserstoff.

(117) Clemens Winkler [3]) erhielt Strontiumwasserstoff, SrH_2, durch Erhitzen eines Gemisches von Strontiumoxyd mit Magnesiumpulver in einem eisernen Rohre bis zur Rothgluth und Ueberleiten von Wasserstoffgas. Die Verbindung entwickelt in Berührung mit der

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 8, 107. Ueber die elektrolytische Darstellung von Strontium vergleiche besonders: W. Borchers, Elektrometallurgie, 2. Aufl., 1895. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 107, 253. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 1975.

Luft, unter Erhitzen, Wasserstoffgas und geht in Strontiumhydroxyd über. Wasser und Chlorwasserstoffsäure zersetzen das Hydrid lebhaft unter Wasserstoffentwickelung.

Strontium und Sauerstoff.

(118) Strontiummonoxyd oder Strontian, SrO, erhält man durch Glühen des Nitrates als grauweisse, poröse, unschmelzbare Masse, welche das specif. Gew. 4,5 hat, während bei sehr hoher Temperatur sich Würfel vom specif. Gew. 4,75 bilden (§ 105). Mit wenig Wasser löscht es sich zu einem weissen Pulver von Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2$, welches beim heftigen Glühen sich wieder in Strontian verwandelt. Löst man es in heissem Wasser, so erhält man beim Erkalten durchsichtige, quadratische Krystalle des Hydrates, $Sr(OH)_2 + 8H_2O$, welche an der Luft verwittern und ein weisses Pulver von $Sr(OH)_2 + H_2O$ zurücklassen. Seine wässerige Lösung reagirt stark alkalisch.

100 Thle. derselben enthalten nach Scheibler bei:

0°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
0,90	1,74	2,57	3,80	5,46	7,77	11,16	16,83	30,78	47,71

und beim Siedepunkte 101,2° der gesättigten Lösung 49,75 Thle. von $Sr(OH)_2 + 8H_2O$.

Strontiumhydroxyd wird zur Abscheidung des Rohrzuckers aus Melasse benutzt (s. Organische Chemie [1]). Man gewinnt es im Grossen aus dem Sulfat oder Carbonat, gerade wie Aetzbaryt aus den entsprechenden Baryumsalzen (§ 123), oder man glüht Strontianit heftig in Kalköfen und behandelt das zurückbleibende Oxyd mit Wasser. Man kann auch Cölestin durch Glühen mit Kohle in Strontiumsulfid verwandeln und dessen concentrirte Lösung mit starker Natronlauge versetzen, wodurch das Hydrat gefällt wird [2]).

Strontiumdioxyd, SrO_2, wird als Hydrat, $SrO_2 + 8H_2O$, in Krystallen erhalten, wenn man eine Lösung von Strontian mit Wasserstoffdioxyd mischt; die so erhaltenen perlglänzenden Schuppen verlieren beim Erhitzen Wasser und hinterlassen das wasserfreie Dioxyd als leichtes Pulver, das noch nicht bei Rothgluth schmilzt, aber dabei langsam Sauerstoff verliert (Schöne).

Strontium und Kohlenstoff.

(119) Strontiumcarbid, SrC_2, entsteht auf gleiche Weise wie Calciumcarbid, durch Schmelzen von Strontiumoxyd mit Kohle im elektrischen Ofen. Die Zersetzung mit Wasser, unter Bildung von Acetylen, ist übereinstimmend mit Calciumcarbid.

---

[1]) Ueber die Wiedergewinnung des Strontiumoxydes aus den Rückständen der Melassenentzuckerung, vergl. E. Lövinsohn und Striegler, D. R.-P. Nr. 43344, 1887. — [2]) Trachsel, Journ. Chem. Ind. 5, 630.

Salze des Strontiums.

(120) Strontiumchlorid, $SrCl_2$, erhält man durch Auflösen des Carbonates in Salzsäure; die heisse, concentrirte Lösung scheidet beim Erkalten lange, hexagonale Nadeln, $SrCl_2 + 6H_2O$, aus, die mit dem entsprechenden Hydrate des Calciumchlorides isomorph sind; sie schmecken scharf bitter, haben das specif. Gew. 1,603 und verwittern an der Luft. Das durch Erhitzen erhaltene wasserfreie Salz ist ein weisses Pulver, das bei 825° schmilzt (Carnelley) und zu einer weissen, schmelzartigen Masse erstarrt, deren specif. Gew. 2,96 ist.

100 Thle. Wasser lösen (Mulder):

bei	0°	20°	40°	60°	80°	100°	118,8°
$SrCl_2$	44,2	53,9	66,7	83,1	92,4	101,9	116,4

In wässerigem Alkohol löst es sich proportional dem Wassergehalte. Das käufliche Salz enthält häufig Calciumchlorid, welches man leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser entfernen kann.

Strontiumsulfat, $SrSO_4$, findet sich in wohl ausgebildeten, rhombischen Krystallen oder faserigen Massen und hat häufig eine bläuliche Farbe, woher sein Name Cölestin (*coelestis*, himmlisch) abgeleitet ist. Versetzt man die Lösung eines Strontiumsalzes mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat, so erhält man das Salz als weissen Niederschlag, der das specif. Gew. 3,707 hat und beim heftigen Glühen schmilzt. Er ist in kaltem Wasser in geringer Menge und kaum löslich in kochendem Wasser.

1 Liter Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,145 g und beim Sieden 0,104 g (Fresenius). In Säuren, Kochsalzlösung und anderer Salzlösung ist es leichter löslich, dagegen weniger in Sulfaten und verdünnter Schwefelsäure. Kohlensaure Alkalien zersetzen das Sulfat beim Kochen der Lösung vollständig. Löst man das Salz in heisser, concentrirter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten Kryställchen von Cölestin ab; behandelt man es mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° und digerirt die Lösung mit überschüssigem Salze bei wenig erhöhter Temperatur, so scheidet sich die Verbindung $H_2SO_4 + SrSO_4$ in körnigen Krystallen aus, und an feuchter Luft bilden sich kleine, glänzende Blättchen von $H_2SO_4 + SrSO_4 + H_2O$.

Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$, erhält man durch Auflösung des Carbonates in verdünnter, heisser Salpetersäure. Verdampft man die Lösung in der Wärme, so scheidet sich das wasserfreie Salz in durchsichtigen Octaëdern oder Würfeloctaëdern aus, es schmeckt stechend kühlend, hat bei 0,39° das specif. Gewicht 3,962 (Schröder) und verpufft auf glühender Kohle mit rother Flamme. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt in der Kälte das Hydrat $Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$ in grossen, flächenreichen, monoklinen Krystallen, die an der Luft rasch verwittern.

100 Thle. Wasser lösen (Mulder):

bei	0°	20°	40°	60°	80°	100°	107,9°
$Sr(NO_3)_2$	40,16	70,8	91,3	94,6	97,2	101,1	102,9

In concentrirter Salpetersäure ist es unlöslich und in absolutem Weingeist nur spurenweise.

Strontiumnitrat wird in der Feuerwerkerei verwendet.

Strontiumcarbonat, $SrCO_3$, kommt als Strontianit, welcher isomorph mit Arragonit ist, vor. Durch Fällen eines Strontiumsalzes erhält man es als zarten, weissen Niederschlag, der das specif. Gew. 3,62 hat und bei 1050° alles Kohlendioxyd verliert. 1 Liter Wasser löst 0,0554 g (Fresenius); in ammoniakhaltigem Wasser ist es weniger, in salmiak- und ammoniumnitrathaltigem hingegen reichlicher löslich. Erhitzt man es damit unter Druck, so scheidet es sich beim Erkalten in Kryställchen von Strontianit aus, die sich auch bilden, wenn man das Chlorid mit Wasser und Harnstoff auf 140° erhitzt (§ 112). Kocht man das Salz mit einem Ueberschuss von Salmiak, so verwandelt es sich in Strontiumchlorid.

Erkennung und Bestimmung des Strontiums.

(121) Strontiumsalze färben die Flamme prachtvoll roth; ihr Spectrum besteht aus verschiedenen hellen Linien, von welchen acht ausgezeichnet sind, nämlich sechs rothe, eine orange und eine blaue. Die orange Srα, die rothen Srβ und Srγ und die blaue Srδ sind die hellsten und wichtigsten. Durch die Spectralanalyse kann man noch $^{6}/_{100000}$ mg Strontiumchlorid erkennen. Um Strontium nachzuweisen, bringt man die Probeperle für sich oder mit Salzsäure befeuchtet in die Flamme. Vermuthet man die Gegenwart von Sulfat, so hält man die Perle einige Augenblicke in den reducirenden Theil der Flamme und befeuchtet dann mit Salzsäure, um das entstandene Strontiumsulfid in das Chlorid zu verwandeln. Salze mit feuerbeständigen Säuren schmilzt man auf einer Platinspirale mit Natriumcarbonat zusammen, zerdrückt die geschmolzene Perle zu einem feinen Pulver, welches man mit wenig heissem Wasser auslaugt, und den Rückstand, der Strontiumcarbonat enthält, mit Salzsäure befeuchtet, in der Flamme prüft.

In der Analyse scheidet man das Strontium von den Alkalimetallen durch Fällen mit Ammoniumcarbonat; ist zugleich Calcium vorhanden, so erkennt man das Strontium daran, dass die salzsaure Lösung, mit Gypswasser versetzt, nach einiger Zeit getrübt wird. Quantitativ bestimmt man Strontian als Sulfat, das man durch Fällen der Lösung mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Weingeist erhält und mit verdünntem Alkohol auswäscht. Um Strontium von Calcium zu trennen, behandelt man die Nitrate mit absolutem Alkohol, der Strontiumnitrat zurücklässt.

Das Atomgewicht des Strontiums wurde von Marignac am genauesten ermittelt, welcher als Mittel nahe übereinstimmender Ver-

suche fand, dass 100 Thle. reines, krystallisirtes Strontiumchlorid, $SrCl_2 + 6 H_2O$, zur vollständigen Fällung 80,998 Thle. Silber gebrauchten und dass dieselbe Menge des Chlorides 68,855 Thle. Strontiumsulfat giebt [1]).

Baryum.

Ba = 137,10 [2]).

(122) Die Kenntniss der Baryumverbindungen beginnt mit der des Schwerspaths. Auf dieses Mineral wurde man im Anfange des 17. Jahrhunderts aufmerksam, nachdem 1602 der Schuster V. Casciorolus in Bologna entdeckt hatte, dass es, mit verbrennlichen Substanzen geglüht, die Eigenschaft erhält, phosphorescirend zu werden; er nannte dieses Präparat *lapis solis;* da es dann in Bologna angefertigt und von dort versandt wurde, so wurde es unter dem Namen Bologneser oder Bononischer Leuchtstein bekannt. Das Mineral, welches den Leuchtstein liefert, wurde Bologneserspath oder, da man es für eine Art Gyps hielt, *gypsum spathosum* genannt. Cronstedt gab ihm, wegen seiner Schwere, den Namen *marmor metallicum* und Marggraf, welcher 1750 fand, dass es Schwefelsäure enthält, zählte es zu den schweren Flussspathen. Diese Verwechselung führte dazu, dass noch 1760 der in der Mineralogie wohl bewanderte J. H. G. v. Justi sagte: „Unsere Probirkunst hat hier ihre Grenzen, und unsere Schmelzkunst weiss keinen Process, wodurch diesem Spath etwas abgewonnen werden kann. Viele gründliche Chemisten und geschickte Probirer haben hier ihre Kunst vergeblich angewendet."

Die richtige Zusammensetzung des Schwerspaths wurde erst nach der Entdeckung des Barytes durch Scheele ermittelt. Bei seiner Untersuchung über den Braunstein im Jahre 1774 arbeitete er mit einem barythaltigen Mineral und fand darin eine neue Erde, deren schwefelsaures Salz unlöslich in Wasser ist, aber durch Glühen mit Kohle und Alkali aufgeschlossen werden kann.

Gahn zeigte dann, dass diese Erde die Basis des Schwerspathes ist und Bergmann gab ihr dann den Namen *terra ponderosa*, wofür Guyton de Morveau 1779 den Namen *barote* (*βαρύς*, schwer) vorschlug, der als *baryte* verändert in die antiphlogistische Nomenclatur überging.

Das Baryum findet sich in der Natur vorzugsweise als Sulfat oder Schwerspath, $BaSO_4$, welcher besonders in Begleitung von Bleiglanz und anderen Erzen auftritt, aber auch in nicht erzführenden Gesteinen vorkommt. Weniger verbreitet ist das Carbonat, $BaCO_3$, welches von den Mineralogen Witherit genannt wird. Andere baryumhaltige

---

1) Ann. Chem. Pharm. 106, 165. — 2) Nach Richards. Nach einer älteren Bestimmung von Marignac, 136, 8.

Mineralien sind: Barytocölestin, $(BaSrCa)SO_4$, Barytocalcit, $BaCO_3 + CaCO_3$, Psilomelan oder Hartmanganerz, $(MnBa)O + 2MnO_2$; auch andere Manganerze, wie Braunstein u. s. w., enthalten fast immer Baryumverbindungen. Als wesentlicher Bestandtheil findet sich Baryum in einigen Silicaten, wie Brewsterit, $H_4(SrBa)Al_2Si_6O_{18} + 3H_2O$, Harmotom, $H_2(K_2Ba)Al_2Si_5O_{15} + 4H_2O$, und Hyalophan oder Barytfeldspath, $K_2Ba(Al_2)_3Si_8O_{24}$; kleine Mengen von Baryum kommen auch in verschiedenen anderen Mineralien, in Mineralwässern und dem Seewasser vor. Aus dem Seewasser geht es in die Seepflanzen und weniger reichlich in die Schalen der Seethiere über.

Davy's erste Versuche, metallisches Baryum durch Elektrolyse von Baryt darzustellen, waren nicht sehr befriedigend; er suchte deshalb ein Amalgam zu erhalten, als er von Berzelius hörte, dass es ihm und Pontin gelungen sei, ein solches darzustellen. Davy wiederholte diese Versuche und zersetzte, bei Gegenwart von Quecksilber, Baryt, Baryumchlorid und andere Baryumsalze mit dem galvanischen Strom und erhitzte das erhaltene Amalgam in einer Steinöl enthaltenden Glasröhre, wobei Baryum als ein silberweisses Pulver zurückblieb. Nach Bunsen erhält man das Metall durch Elektrolyse eines mit sehr verdünnter Salzsäure angefeuchteten Breies von Baryumchlorid bei 100° bei Gegenwart von Quecksilber als krystallisirtes Baryumamalgam, das beim Erhitzen Baryum als eine poröse, aufgeblähte, dunkel angelaufene Masse, in deren Blasenräumen oft eine silberweisse Oberfläche sichtbar ist, zurücklässt[1]). Besser gelingt die Darstellung, wenn man geschmolzenes Baryumchlorid mit einem galvanischen Strom zersetzt, dessen negativer Pol aus einem stricknadeldicken Eisendraht besteht, an den sich das Baryum in senfsamengrossen Körnchen ansetzt[2]); dasselbe schmilzt erst bei einer Temperatur, die höher als der Schmelzpunkt des Gusseisens zu sein scheint (Frey), oxydirt sich sehr rasch an der Luft und verbrennt beim Erhitzen mit glänzendem Licht[3]).

Baryum und Sauerstoff.

(123) Baryummonoxyd oder Baryt, BaO, erhält man durch Glühen des Nitrates als eine grauweisse, poröse Masse, welche erst bei Weissgluth schmilzt. Glüht man das Nitrat sehr heftig, so bilden sich kleine Würfel vom specif. Gew. 5,72, während beim starken Erhitzen des Hydroxydes sich Nadeln bilden, welche das specif. Gew. 5,32 haben (Brügelmann, § 105).

Befeuchtet man Baryt mit Wasser, so löscht er sich unter heftiger Wärmeentwickelung zu einem weissen Pulver von Baryumhydroxyd,

[1]) Pogg. Ann. 91, 619. — [2]) Matthiessen, Ann. Chem. 93, 277. — [3]) Ueber die elektrolytische Darstellung von Baryum, vergl. W. Borchers, Elektrometallurgie, 2. Aufl., 1895.



$Ba(OH)_2$, welches bei gelinder Glühhitze zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt, die krystallinisch erstarrt und selbst beim heftigen Glühen kein Wasser abgiebt. Es hat das specif. Gew. 4,495 (Filhol) und bildet ein krystallisirtes Hydrat, $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$, welches man durch Sättigung von heissem Wasser mit dem Hydroxyd erhält. Beim Erkalten scheiden sich quadratische Säulen aus, welche isomorph mit Strontianhydrat sind und an trockener Luft unter Verlust von 7 Mol. Wasser zu einem weissen Pulver zerfallen.

100 Thle. Wasser lösen:

bei	0°	20°	40°	60°	80°
BaO	1,5	3,5	7,4	18,8	90,8

Die Lösung, welche Barytwasser genannt wird und in der chemischen Analyse Verwendung findet, reagirt stärker alkalisch als Kalkwasser und zieht an der Luft rasch Kohlendioxyd an. Barytwasser wird, wie schon früher (Bd. I, § 339) erwähnt, zur Bestimmung des Kohlendioxydes in der Atmosphäre benutzt und muss für diesen Zweck alkalifrei sein. Um es auf einen Alkaligehalt zu prüfen, titrirt man eine klare Probe mit Oxalsäurelösung und dann eine gleiche Menge unter Zusatz von reinem, gefälltem Baryumcarbonat. Ist ein Alkali zugegen, so verbraucht man bei der zweiten Probe mehr Oxalsäurelösung als bei der ersten, da sich zuerst oxalsaures Alkali bildet, welches sich mit dem Baryumcarbonat zu Baryumoxalat und kohlensaurem Alkali umsetzt, das dann wieder in oxalsaures Salz verwandelt wird und sich so der oben beschriebene Vorgang wiederholt, bis zuletzt alles Baryumcarbonat in Oxalat übergeführt ist[1]).

Aetzbaryt wird im Grossen aus Baryumsulfid dargestellt, welches man in Thonretorten erhitzt, durch welche man feuchtes Kohlendioxyd leitet. In das so gewonnene Carbonat wird dann in denselben Retorten bei Rothgluth Wasserdampf eingeblasen:

$$BaCO_3 + H_2O = Ba(OH)_2 + CO_2.$$

Auch Witherit kann auf diese Weise in Aetzbaryt verwandelt werden. Ein anderes Verfahren besteht darin, ein Gemenge von Schwerspath, Kreide und Theerasphalt zu glühen, und die erkaltete Masse mit Wasser auszuziehen, welches Aetzbaryt aufnimmt und Calciumsulfid zurücklässt (Lenoir). Witherit zerfällt auch beim heftigen, anhaltenden Glühen in Kohlendioxyd und Baryt. Diese Zersetzung findet leichter statt, wenn man Kohlenpulver, Theerasphalt u. s. w. zusetzt, da sich dann Kohlenoxyd bildet und die Dissociation rascher als in einer Atmosphäre des Dioxydes fortschreitet.

Eine wichtige Anwendung findet der Aetzbaryt in der Zuckerfabrikation, wo er zur Klärung anstatt Kalkmilch gebraucht wird. Die

[1]) Pettenkofer, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 28.



letztere scheidet die im Rübensaft enthaltenen fremden Stoffe, wie Säuren und stickstoffhaltige Körper, unlöslich ab, während der Baryt umgekehrt mit dem Rohrzucker eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, $C_{12}H_{22}O_{11}$, BaO, eingeht. Dieser Niederschlag wird dann in Wasser suspendirt und mit Kohlendioxyd zersetzt, wodurch der reine Zucker in Lösung geht und sich Baryumcarbonat bildet, welches wieder in Aetzbaryt verwandelt wird.

Baryumdioxyd, BaO_2, erhält man durch Ueberleiten von trockenem Sauerstoff über zum schwachen Glühen erhitzten, wasserfreien Baryt (Gay-Lussac und Thénard). Auch Baryumhydroxyd wird bei Rothgluth in einem Luftstrom erhitzt in das Dioxyd umgewandelt (Boussingault). Das so erhaltene Product ist eine grauweisse, poröse Masse, welche bei heller Rothgluth unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff schmilzt. Erniedrigt man nun die Temperatur und leitet Luft darüber, so entsteht wieder Dioxyd, das beim stärkeren Erhitzen, wie oben angegeben, zerfällt. Wie schon früher erwähnt, hat diese einfache Methode, Sauerstoff aus Luft zu isoliren, den Nachtheil, dass Baryt beim wiederholten Erhitzen die Fähigkeit verliert, Sauerstoff zu absorbiren (Bd. I, § 120). Wie Boussingault gefunden hat, ist dieses eine Folge des zu starken Erhitzens, welches man leicht vermeiden kann, wenn man im Vacuum arbeitet, wobei das Dioxyd schon gegen 450° Zersetzung erleidet, oder fast derselben Temperatur, bei der sich Sauerstoff unter dem gewöhnlichen Drucke mit Baryt vereinigt[1]). Mit Wasser verbindet sich das Dioxyd zu dem Hydrat $BaO_2 + 8\,H_2O$, das man am besten rein erhält, wenn man das rohe Peroxyd, das gewöhnlich Kieselsäure, Alaunerde und Eisenoxyd enthält, welche aus den zu seiner Darstellung benutzten Gefässen stammen, fein zerreibt und in verdünnte Salzsäure einträgt, bis dieselbe fast neutralisirt ist. Die filtrirte und abgekühlte Lösung wird vorsichtig mit Barytwasser versetzt, bis die Kieselsäure und die anderen Oxyde gefällt sind und ein schwacher Niederschlag des Hydrates entsteht. Man filtrirt und setzt zu dem Filtrat so lange concentrirtes Barytwasser, als sich noch ein krystallinischer Niederschlag bildet; diesen filtrirt man ab und wäscht mit kaltem Wasser[2]). Man kann denselben in feuchtem Zustande in verschlossenen Gefässen ohne Zersetzung aufheben und benutzt ihn zur Darstellung von reinem Wasserstoffdioxyd. Trocknet man ihn und erhitzt den Rückstand auf 130°, so bleibt reines Baryumdioxyd als weisses, der Magnesia ähnliches Pulver zurück. Die reine Verbindung erhält man auch leicht, wenn man ein Gemisch von Aetzbaryt und Kaliumchlorat in einem Tiegel zu schwacher Rothgluth erhitzt (Liebig und Wöhler), die Masse mit Wasser auslaugt und wie oben behandelt (Brodie).

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 19, 464. — [2]) J. Thomson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 73.

Um Baryumdioxyd technisch darzustellen, erhitzen Tessié de Motay und Maréchal in einem Flammofen ein Gemisch von Baryumcarbonat und Kohle, wobei sich mit Kohle gemengter Baryt bildet, über welchen man dann bei hoher Temperatur Sauerstoff leitet. Luft ist nicht verwendbar, weil der Stickstoff sonst Baryumcyanid bilden würde. Der Kohlenstoff verbrennt, und es bildet sich Baryumdioxyd.

Baryum und Kohlenstoff.

(124) Moissan[1]) erhielt das Baryumcarbid, BaC_2, analog wie das Calciumcarbid. Dasselbe ist leichter schmelzbar als die entsprechenden Calcium- und Strontiumverbindungen. Wasser zersetzt dasselbe analog wie letztere, unter Entwickelung von Acetylen.

Nach Maquenne[2]) entsteht das Baryumcarbid auch durch Destillation von Baryumamalgam mit Kohlenpulver im Wasserstoffstrome.

Salze des Baryums.

(125) Baryumchlorid, $BaCl_2$, erhält man am einfachsten durch Auflösen von Witherit in heisser, verdünnter Salzsäure. Da das Mineral häufig Calcium, Blei, Eisen und Mangan enthält, so setzt man überschüssiges Baryumcarbonat hinzu und lässt die Flüssigkeit damit längere Zeit stehen, wodurch diese Metalle gefällt werden, was man durch Zusatz von etwas Barytwasser beschleunigen kann. Die klare Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Im Grossen gewinnt man das Salz aus Schwerspath, von dem man 100 Thle. mit 35 bis 50 Thln. Kohle, 15 bis 25 Thln. Kalkstein und 40 bis 60 Thln. Calciumchlorid in einem Flammenofen erhitzt und die Masse mit Wasser auslaugt, wobei unlösliches Calciumsulfid zurückbleibt (Godin). Hat man das bei der Darstellung des Chlors als Nebenproduct abfallende Manganchlorid zur Verfügung, so kann man es nach dem Verfahren von Kuhlmann zur Gewinnung von Chlorbaryum benutzen. Die Chlorrückstände werden mit Kreide neutralisirt, eingedampft und, auf einem Herd von Gusseisen mit Schwerspath und Steinkohle vermengt, zur Rothgluth erhitzt. Die Masse, welche aus Baryumchlorid, Mangansulfid und etwas Eisensulfid besteht, wird mit warmem Wasser ausgelaugt. Sollte sie etwas Baryumsulfid enthalten, welches sich durch die gelbe Farbe der Lösung anzeigt, so zersetzt man dasselbe mit einer Lösung von Manganchlorid; und umgekehrt, wenn etwas von dem letzteren vorhanden sein sollte, fügt man eine genügende Menge von Baryumsulfid zu.

Die aus der wässerigen Lösung sich ausscheidenden Krystalle haben die Formel $BaCl_2 + 2H_2O$ und bilden wasserhelle, luftbestän-

[1]) Compt. rend. 118, 683. — [2]) Ibid. 114, 361.



dige Tafeln des monoklinen Systemes, welche das specifische Gewicht 3,05 haben.

100 Thle. Wasser lösen:

bei	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	104°
$BaCl_2$	33,3	35,7	38,2	40,8	43,6	46,4	49,4	52,4	55,6	58,8	60,3

In verdünnter Salzsäure ist es weniger löslich und in concentrirter fast unlöslich. Auch in starker Salpetersäure ist es kaum löslich, weshalb diese Säuren concentrirte Lösungen der Baryumsalze fällen. Absoluter und starker Alkohol lösen es nicht, während verdünnter Alkohol weniger davon aufnimmt, als seinem Wassergehalt entspricht.

Das krystallisirte Baryumchlorid verliert sein Wasser bei 113° und zerfällt zu einem weissen Pulver, das oberhalb 860° schmilzt (Carnelley) und beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse erstarrt. Bei Luftzutritt giebt das geschmolzene Chlorid etwas Chlor ab und es entsteht Baryt, weshalb die Schmelze alkalisch reagirt. Glüht man es in Wasserdampf, so verliert es schon unter seinem Schmelzpunkt Salzsäure.

Baryumchlorid schmeckt unangenehm bitter und wirkt, innerlich genommen, ekelerregend und giftig. Man benutzt es, um die Bildung von Kesselstein zu vermeiden, indem man dem Wasser so viel von dem Salz zusetzt, dass aller Gyps niedergeschlagen wird, das dann noch in Lösung befindliche Calciumcarbonat durch Kalkmilch fällt und die durch Stehen geklärte Lösung zur Speisung der Dampfkessel benutzt (de Häen). Nach dem Gutachten von Heeren, Karmarsch und Rühlmann bewährt sich dieses Verfahren ausgezeichnet.

Seine Hauptanwendung findet es zur Darstellung des künstlichen Sulfates oder Permanentweiss.

Aus einer mit Baryumhydroxyd versetzten, heissen, concentrirten Lösung des Chlorides scheidet sich beim Erkalten das basische Salz, $Ba(OH)Cl + 2H_2O$, in Krystallblättern aus.

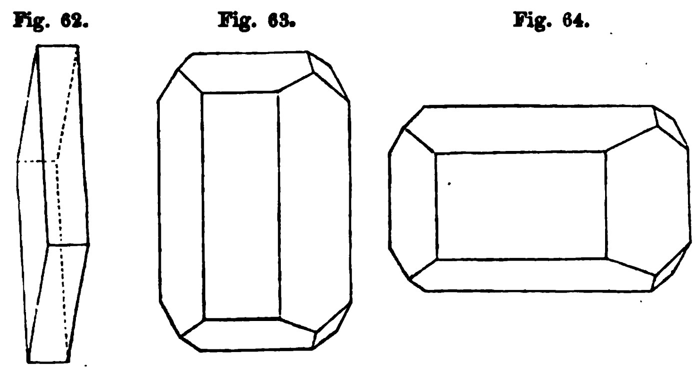
Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2$, erhält man durch Sättigen von wässeriger Chlorsäure mit Baryumcarbonat. Es ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in monoklinen Prismen. In Alkohol ist es weniger löslich, und diese Lösung brennt mit schön grüner Flamme. Erhitzt man das Salz mit Zucker oder Kohle oder bringt das geschmolzene Salz in einen mit Leuchtgas gefüllten Kolben, so findet ebenfalls eine prachtvolle, grüne Lichterscheinung statt; übergiesst man es mit Schwefelsäure, so tritt ein starkes, blitzähnliches Leuchten ein.

Baryumjodat, $Ba(JO_3)_2$. Dieses Salz, welches man mit Vortheil zur Darstellung der Jodsäure benutzt, erhält man als weissen, körnigen Niederschlag, wenn man eine Lösung von Kaliumjodat mit Baryumchlorid fällt (Bd. I, § 196). Das Salz löst sich in 3000 Thln. kalten

und 600 Thln. kochenden Wassers; aus heisser Salpetersäure krystallisirt es in kleinen, glänzenden, monoklinen Säulen, die mit dem Chlorat isomorph sind. In kalter Salzsäure löst es sich unter Chlorentwickelung mit gelber Farbe.

(126) Baryumsulfat, $BaSO_4$, ist die am weitesten verbreitete Baryumverbindung und findet sich als Schwerspath oder Baryt, wie sie von den Mineralogen auch genannt wird, welche im rhombischen System, Fig. 62 bis 64, krystallisirt. Bringt man wasserfreies Baryumoxyd mit rauchender Schwefelsäure oder auch Schwefelsäure, die etwas Wasser enthält, zusammen, so erfolgt Vereinigung unter Erglühen der Masse; reine Schwefelsäure dagegen, die genau die Zusammensetzung H_2SO_4 hat, wirkt nicht darauf ein; berührt man aber den damit befeuchteten Baryt an einer Stelle mit einem heissen Eisen oder einem feuchten Glasstabe, so tritt Verbindung ein, und die Reaction pflanzt sich durch die Masse fort (Kuhlmann). Schwefelsäure

Fig. 62. Fig. 63. Fig. 64.



und ihre Salze fällen aus löslichen Baryumsalzen das Sulfat als krystallinisches Pulver.

Reiner Schwerspath hat das specif. Gew. 4,486 (Rose) und das gefällte Salz 4,53 bei 4° (Schröder). In Wasser ist er fast unlöslich, da ein Theil mehr als 400000 Thle. Wasser erfordert; in verdünnten Säuren ist er etwas leichter löslich; erhitzt man ein Baryumsalz mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sich das gebildete Sulfat zum Theil auf und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen aus, welche die Zusammensetzung $H_2SO_4 + BaSO_4$ haben, während, wenn die Lösung an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sich seideglänzende Nadeln von $H_2SO_4 + BaSO_4 + 2H_2O$ bilden.

Der fein gemahlene, weisse Schwerspath dient zum Vermischen von Bleiweiss, um billigere Sorten desselben zu erhalten, oder Bleiweiss zu verfälschen. Das künstlich dargestellte Baryumsulfat bildet das Permanentweiss, welches als eine vorzügliche weisse Malerfarbe benutzt wird und nicht durch noch so fein gemahlenen Schwerspath ersetzt

werden kann, da derselbe wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit keine Deckkraft besitzt. Um es recht feinkörnig zu erhalten, fällt man eine Lösung von Baryumchlorid vom specif. Gew. 1,19 in der Kälte, mit verdünnter Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,25, wäscht mit kaltem Wasser und verpackt den Niederschlag im feuchten Zustande. Ausser als Anstrichfarbe benutzt man das Permanentweiss oder *Blanc fixe* in der Fabrikation von weissen Karten und Glanzpapieren, schöner Schreibpapiere, papierner Hemdkragen u. s. w.

Baryumdisulfat, BaS_2O_7. Reibt man das Sulfat mit rauchender Schwefelsäure zusammen, so löst es sich zu einem Syrup, der beim Erhitzen auf 150° das Disulfat in glänzenden Körnern absetzt, welche beim Erhitzen nicht schmelzen und sich bei schwacher Rothgluth zersetzen.

Baryumdithionat, $BaS_2O_6 + 2H_2O$, erhält man in glänzenden, rhombischen Krystallen, wenn man das entsprechende Mangansalz durch Baryumsulfid zersetzt und die Lösung an einem warmen Orte verdunstet. Es löst sich bei 18° in 4,04 Thln. und bei 100° in 1,1 Thln. Wasser. Beim Erhitzen verwandelt es sich ohne Formveränderung in Baryumsulfat.

Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, wird im Grossen gewonnen, entweder durch Zersetzen des Carbonates oder Sulfides mit verdünnter Salpetersäure, oder durch Vermischen heiss gesättigter Lösungen von Natriumnitrat und Baryumchlorid, wo beim Erkalten der grössere Theil des salpetersauren Barytes auskrystallisirt und der Rest durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen wird. Baryumnitrat krystallisirt regulärtetartoëdrisch und zeigt die Combination der beiden Tetraëder, oft auch beide ungefähr gleich gross mit dem Würfel; auch sehr flächenreiche Combinationen (Wulff, Lewis), die das specif. Gew. 3,2 haben, scharf und herbe schmecken und bei 539° schmelzen (Carnelley).

100 Thle. Wasser lösen:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°
$Ba(NO_3)_2$	5,2	7,0	9,2	11,6	14,2	17,1
bei	60°	70°	80°	90°	100°	102°
$Ba(NO_3)_2$	20,3	23,6	27,0	30,6	32,2	34,8

Das Salz ist in concentrirter Salpetersäure und absolutem Alkohol unlöslich und in den verdünnten Flüssigkeiten schwer löslich.

Baryumnitrat wird in der Feuerwerkerei zur Darstellung des Grünfeuers benutzt, sowie auch für das unter dem Namen Saxifragin bekannte Sprengpulver, welches ein Gemisch von 76 Thln. Baryumnitrat, 22 Thln. Holzkohle und 2 Thln. Salpeter ist.

Silicate des Baryums. Wie schon oben erwähnt worden ist, kommen mehrere dieser Salze als Mineralien vor; Baryumsilicat ist

auch ein Hauptbestandtheil des Barytglases oder Flintglases, in welchem das Blei durch Baryum ersetzt ist, und das unter Glasfabrikation näher beschrieben werden wird.

Baryumsilicofluorid, $BaSiF_6$. Wenn man Kieselfluorwasserstoffsäure zu einer Lösung eines Baryumsalzes setzt, so scheidet sich dieses Salz als ein aus kleinen, harten Krystallen bestehender Niederschlag aus, der in 3800 Thln. kaltem Wasser und leichter in Salzsäure und heissem Wasser löslich ist; in Weingeist ist das Salz fast unlöslich.

Baryumcarbonat, $BaCO_3$, kommt als Witherit vor, welches Mineral Withering 1783 bei Leadhills in Schottland entdeckte; es krystallisirt in mit Arragonit isomorphen, rhombischen Säulen und Pyramiden und findet sich hauptsächlich in England, wo der Fundort, Fallowfield in Northumberland, besonders ausgezeichnet ist. Es kommt auch in Schlesien, Ungarn, Steiermark, Russland, Chili und anderen Orten vor. Isomorph damit ist der Alstonit, $(BaCa)CO_3$, welcher die zwei Metalle in wechselnden Verhältnissen enthält, während der Barytocalcit, welcher monokline Krystalle bildet, die Zusammensetzung $BaCO_3 + CaCO_3$ hat[1]). Künstlich erhält man Baryumcarbonat als weissen, dichten Niederschlag, wenn man eine Baryumchloridlösung in eine heisse, überschüssige Lösung von Ammoniumcarbonat eingiesst. Es löst sich in 14000 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 15400 Thln. kochenden Wassers (Fresenius). Erhitzt man es mit einer Salmiaklösung auf 150 bis 180°, so bilden sich Kryställchen von Witherit, die auch beim Erhitzen einer Lösung von Baryumchlorid und Harnstoff auf 140° entstehen (§ 112).

Das künstlich dargestellte Salz wird vielfach in der chemischen Analyse angewandt; der Witherit dient zur Darstellung anderer Baryumsalze; im gemahlenen Zustande wird er als Rattengift benutzt.

Baryumthiocyanat, $Ba(SCN)_2 + 2 H_2O$, erhält man durch Zersetzung von Ammoniumthiocyanat mit Barytlösung. Es krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln und wird im Grossen gewonnen, um es durch Doppelzersetzung mit Aluminiumsulfat in Aluminiumthiocyanat zu verwandeln, welches beim Alizarinrothdruck benutzt wird.

Sulfide des Baryums.

(127) Baryummonosulfid, BaS, entsteht, wenn man über erhitzten Baryt Schwefelwasserstoff leitet, so lange noch Wasser gebildet wird. Im Grossen gewinnt man es durch Glühen eines innigen Gemisches von 20 Thln. Steinkohle mit 100 Thln. Schwerspath; um das Entweichen des Kohlendioxydes zu erleichtern, kann man Säge-

---

[1]) Groth, Uebersicht der Mineralien S. 87.



späne zusetzen, welche die Masse locker erhalten, oder man glüht den Schwerspath mit dem Asphaltpech der Gasfabriken, wobei der darin enthaltene Wasserstoff die Bildung höherer Schwefelungsstufen verhindert (Lenoir).

Das reine Baryumsulfid ist ein weisses Pulver, welches von Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid zerlegt wird:

$$2\,BaS + 2\,H_2O = Ba(SH)_2 + Ba(OH)_2.$$

Kocht man die Lösung von 5 Thln. des Sulfides mit einem Theil Schwefel und lässt im Vacuum verdunsten, so erhält man Krystalle von $BaS + 6\,H_2O$, welche farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln bilden, während höhere Schwefelverbindungen in der Mutterlauge bleiben. Behandelt man Krystalle mit wenig Wasser, so löst sich Baryumhydrosulfid und Baryumhydroxyd bleibt zurück.

Baryumhydrosulfid, $Ba(SH)_2$, erhält man rein, wenn man eine Lösung von Baryt oder Baryumsulfid mit Schwefelwasserstoff sättigt; es krystallisirt in wasserhellen Säulen und ist in Alkohol unlöslich.

Baryumtrisulfid, BaS_3, bildet sich durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Baryumsulfid mit 1 Thl. Schwefel und Abdestilliren des überschüssigen Schwefels unter 360°. Es ist eine gelblichgrüne Masse, die ein gelbes Pulver giebt und bei etwa 400° unter Schwefelverlust zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt. Beim längeren Kochen mit Wasser löst es sich zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten gewässerte Krystalle von Baryummonosulfid und Baryumtetrasulfid absetzt.

Baryumtetrasulfid, $BaS_4 + H_2O$, entsteht beim längeren Kochen von 7 Thln. Baryumsulfid mit 4 Thln. Schwefel und Wasser; es krystallisirt in krebsrothen, rhombischen Säulen, die im durchfallenden Lichte gelb erscheinen und beim Aufbewahren heller werden. Es löst sich leicht in Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit und wird daraus durch Weingeist als orangegelbes Krystallpulver gefällt.

Baryumpentasulfid, BaS_5. Kocht man eine wässerige Lösung des Monosulfides mit überschüssigem Schwefel, so erhält man eine bittere, alkalisch ätzende, gelbe Lösung, welche beim Verdunsten Krystalle von Baryumtetrasulfid und Schwefel absetzt:

$$BaS_5 = BaS_4 + S.$$

Der schon erwähnte bononische Leuchtstein (§ 122) wird am besten erhalten, wenn man 5 Thle. gefälltes Baryumsulfat mit 1 Thl. Holzkohle 30 Minuten über der Gaslampe und dann 10 Minuten über dem Gebläse erhitzt. Die Masse, welche noch warm in Glasröhren gefüllt werden muss, phosphorescirt, wenn sie dem Sonnenlicht oder dem von brennendem Magnesium ausgesetzt wird, im Dunkeln mit intensiv orangerothem Lichte.

Strontiumsulfat, ebenso behandelt, giebt eine Masse, die nur schwach gelblichgrün leuchtet; reducirt man aber das Salz durch Glühen im Wasserstoffstrome, so erhält man Leuchtsteine, die grün, blau, violett oder röthlich phosphoresciren, und wenn man das Carbonat mit Schwefel glüht, bildet sich ein Product, das blau oder smaragdgrün fluorescirt. Kalksalze eignen sich weniger zur Darstellung von Leuchtsteinen [1]).

Präparate, welche ein prachtvolles Licht ausstrahlen, werden in Paris nach Becquerel's Methode angefertigt. Thomson hat einige derselben untersucht und fand, dass die, welche grünes Licht ausstrahlen, nur aus Calciumsulfid bestehen, welches beim Erhitzen mit etwa 2 Proc. Mangandioxyd orange phosphorescirt. Das dazu benutzte Calciumsulfid wurde aus gebrannten Austernschalen erhalten, während das aus gefälltem Calciumcarbonat bereitete blau oder violett leuchtet. Baryumsulfid strahlt ein orangefarbenes, Strontiumsulfid ein gelblichgrünes, aber wenn es mit 5 Proc. Antimonsulfid erhitzt wird, ein gelbes Licht aus [2]). Der sichtbare Theil des Spectrums macht dieselben nicht oder nur wenig leuchtend; am stärksten wirken die ultravioletten Strahlen (Becquerel).

Erkennung und Bestimmung des Baryums.

(128) Flüchtige Baryumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme gelbgrün; das Spectrum derselben ist ziemlich complicirt und unterscheidet sich von denen der Alkalimetalle und der anderen Erdalkalimetalle durch die grünen Linien Baα und Baβ, welche sehr intensiv sind und bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt verschwinden. Eine andere grüne Linie Baγ ist weniger empfindlich, aber ebenfalls charakteristisch. Durch die Spectralreaction kann man noch ungefähr $^1/_{1000}$ mg erkennen. Salze mit feuerbeständigen Säuren schliesst man auf die beim Strontium angegebene Weise mit Natriumcarbonat auf. Kommen in einer Verbindung Baryum, Strontium und Calcium in ziemlich ungleichen Mengen vor, so verwandelt man die Carbonate durch Abdampfen mit Salpetersäure in die Nitrate und zieht aus den letzteren das Calciumnitrat mit Alkohol aus; im Rückstand kann man gewöhnlich Baryum und Strontium leicht neben einander erkennen. Um Spuren derselben nachzuweisen, verwandelt man die Nitrate durch Erhitzen mit Salmiak in die Chloride und trennt sie durch Alkohol, welcher Strontiumchlorid leicht löst.

Sind in einem Gemisch einzelne der Metalle nicht in verschwindend kleiner Menge enthalten, so ist eine vorhergehende Trennung über-

[1]) Forster, Pogg. Ann. 133, 94 u. 228. — [2]) Proc. Manch. Lit. Phil. Soc. 1877, p. 86.



flüssig, wie folgender, von Bunsen und Kirchhoff beschriebener Versuch beweist:

„Ein Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorlithium, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum, welches von jedem dieser sechs Stoffe höchstens $^1/_{10}$ mg enthielt, wurde in die Flamme gebracht und beobachtet. Zuerst erschien die intensiv gelbe Natriumlinie Naα auf dem Untergrund eines schwach continuirlichen Spectrums. In dem Maasse, als dieses zu erblassen begann, entwickelte sich die scharf begrenzte, intensiv rothe Linie des Lithiums Liα und jenseits derselben noch weiter von der Naturlinie entfernt die mattere Kaliumlinie Kaδ, indess die Baryumlinien Baα und Baβ in ihrer charakteristischen Lage und eigenthümlichen Schattirung auf das Deutlichste hervortraten. Indem sich darauf die Verbindungen des Kaliums, Lithiums und Baryums nach und nach verflüchtigen, erblassten oder verschwanden ihre Linien wieder allmälig der Reihe nach, bis sich nach einigen Minuten aus den immer weniger überlagerten Linien des Calciums und Strontiums, wie aus einem Nebelbilde, die Linien Caα, Caβ und Srα, Srβ, Srγ und Srδ mit aller Schärfe in ihrer charakteristischen Form, Schattirung und Lage hervorheben, um dann erst nach sehr langer Zeit wieder zu erblassen und gänzlich zu verschwinden."

In Mineralwässern und Gesteinen kommen oft verschwindend kleine Mengen von Baryum und Strontrium neben grossen Mengen von Calcium vor; ebenso enthalten Baryummineralien fast immer Spuren von Strontium und Calcium, und Strontiummineralien solche der beiden anderen Metalle. Der Nachweis der drei Elemente in solchen Fällen lässt sich ebenfalls leicht durch die Spectralanalyse ausführen; die dabei zu befolgenden Methoden sind in der unten angeführten Abhandlung genau beschrieben [1]).

Lösliche Baryumverbindungen unterscheiden sich von denen des Strontiums und Calciums dadurch, dass sie durch Gypswasser augenblicklich gefällt werden. Zur Trennung der Metalle kann man Kieselfluorwasserstoffsäure benutzen, durch welche nur Baryum niedergeschlagen wird. Kocht man die Sulfate der drei Metalle mit einer Lösung von 1 Thl. Kaliumcarbonat und 3 Thln. Kaliumsulfat, oder behandelt man sie in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat während 12 Stunden, so entstehen die Carbonate von Strontium und Calcium, die sich in Salzsäure lösen, während Baryumsulfat zurückbleibt.

Quantitativ bestimmt man Baryum fast immer als Sulfat und in einigen Fällen auch als Carbonat.

Das Atomgewicht des Baryums wurde von verschiedenen Chemikern, namentlich genau von Marignac, ermittelt, welcher fand, dass 100 Thle. krystallisirtes Baryumchlorid 88,4067 Thle. Silber fällen,

---

[1]) Bunsen, Spectral-analytische Untersuchungen, Pogg. Ann. 155, 373.

woraus sich das Atomgewicht 136,84 berechnet, während er aus 100 Thln. desselben Salzes 95,43 Thle. Baryumsulfat erhielt, was obige Zahl bestätigt[1]).

Neuere Untersuchungen von Th. W. Richards[2]) ergaben die Zahl 137,44, wenn Sauerstoff = 16, oder 137,10, wenn Sauerstoff = 15,96. Richards ermittelte das Atomgewicht aus dem Verhältniss von Chlorbaryum und Brombaryum zu Chlor- und Bromsilber.

Die gemeinsamen Eigenschaften der alkalischen Erden waren bereits im vorigen Jahrhundert bekannt. Das Verhalten dieser Oxyde erinnert sowohl an das der Alkalimetalle als an das der eigentlichen Erden (Thonerde), so dass die Metalle als Erdalkalien bezeichnet wurden. Das höchste Atomgewicht besitzt das Baryum, 137,44, diesem folgt Strontium 87,2 und Calcium 39,9. Die Differenz zwischen den Atomgewichten der beiden letzteren Metalle beträgt 47,3 und die zwischen Strontium und Baryum 50,24. Das Atomgewicht des Strontiums ergiebt sich annähernd aus der halben Summe der Atomgewichte von Baryum und Calcium. Die specifischen Gewichte der Metalle steigen mit den Atomgewichten:

Calcium	1,57
Strontium	2,50
Baryum	3,70

Mit dem Steigen des Atomgewichtes steht auch die Zunahme der chemischen Energie und die Basicität der Oxyde in Zusammenhang. So zersetzt das Baryum Wasser leichter als Strontium und Calcium; das Baryumhydroxyd ist eine kräftige Base, welche in Wasser leichter löslich ist, als die Hydroxyde von Strontium und Calcium:

1 Thl.	$Ba(OH)_2$	braucht	29	Thle.	Wasser,
1 „	$Sr(OH)_2$	„	50	„	„
1 „	$Ca(OH)_2$	„	780	„	„

Baryumhydroxyd lässt sich durch Glühen nicht in Oxyd überführen, Strontiumhydroxyd leicht und Calciumhydroxyd noch leichter.

Gegenüber den Verbindungen der Metalle der Alkalien ist die Schwerlöslichkeit bezw. Unlöslichkeit einiger Verbindungen der Erdmetalle, z. B. der Carbonate, Phosphate und Sulfate bemerkenswerth. Die Schwerlöslichkeit der Sulfate in Wasser ist analog der der Hydroxyde:

1 Thl.	$BaSO_4$	braucht	800 000	Thle.	Wasser,
1 „	$SrSO_4$	„	7 000	„	„
1 „	$CaSO_4$	„	430	„	„

[1]) Ann. Chem. Pharm. 106, 105. — [2]) Chem. News 69, 112, 136, 150, 164, 174; auch Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 441; 6, 89.

Die Chlorverbindungen und Nitrate zeigen verschiedenes Verhalten gegen Alkohol, welcher die Chloride von Strontium und Calcium und das Calciumnitrat in Lösung bringt. Von den Verbindungen mit Oxalsäure ist das Calciumoxalat das unlöslichste, während von den Chromaten nur das Baryumchromat unlöslich ist.

Gruppe des Magnesiums.

Magnesium, Beryllium, Zink, Cadmium, Quecksilber.

Magnesium.

$Mg = 24,2.$

(129) Das unter dem Namen Bittersalz bekannte Sulfat dieses Metalles wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts bekannt. N. Grew stellte es zuerst aus dem Wasser der Mineralquelle von Epsom dar und beschrieb es 1695 in seiner Schrift: „*De salis cathartici in aquis Ebshamensibus et aliis contenti naturae et usu.*" Der Gebrauch desselben, welches englisches Salz oder Epsomsalz genannt wurde, verbreitete sich bald, als man es auch in anderen englischen Quellen entdeckte, und als Hoy 1710 fand, dass man es aus der Mutterlauge des Seesalzes durch Vermischung mit Eisenvitriol erhalten könne. Fr. Hoffmann zeigte 1717, dass es ein Bestandtheil des Sedlitzer Wassers ist und gab an, dass es in England und Thüringen aus der Mutterlauge von Salzsoolen bereitet werde.

Eine andere Verbindung des Magnesiums wurde im Anfang des 18. Jahrhunderts von einem römischen Domherrn entdeckt und unter dem Namen *magnesia alba* als Heilmittel bekannt. Warum man sie so, im Gegensatz zu Braunstein, welcher damals *magnesia nigra* hiess, benannte, ist unbekannt. Ihre Darstellung blieb Geheimniss, bis Professor Valentini in Giessen 1707 berichtete, dass die weisse Magnesia durch Einkochen der Mutterlauge des Salpeters und Glühen und Auslaugen des Rückstandes gewonnen werde; Slevogt in Jena zeigte 1709, dass man dasselbe Präparat erhält, wenn man die Mutterlauge mit fixem Alkali niederschlägt.

Die so dargestellte Substanz war ein Gemisch von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat in wechselnden Verhältnissen und deshalb nicht nur sehr unsicher in ihren medicinischen Wirkungen, sondern sie gab auch Veranlassung, Kalkerde und Magnesia häufig mit einander zu

verwechseln. Ihre Verschiedenheit wurde zuerst von Black 1755 bestimmt nachgewiesen, welcher zeigte, dass die weisse Magnesia eine Verbindung von fixer Luft mit einer eigenthümlichen Erde ist, welche 1775 von Bergman genauer untersucht wurde. Black nannte sie Magnesia, und in Deutschland bezeichnete man sie mit Bittersalzerde oder Bittererde; als 1759 Marggraf fand, dass sie im Asbest und im Talk enthalten ist, schlug Werner den Namen Talkerde vor.

Nachdem man die Magnesia als Oxyd erkannt hatte, gab Davy dem darin enthaltenen Metall den Namen Magnium, da man damals das Metall des Braunsteines Magnesium oder Manganesium nannte. Letzterer Name wurde dann in Mangan abgekürzt und für das Metall der Bittererde wurde die Bezeichnung Magnesium bald gebräuchlicher.

Das Magnesium ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich als Magnesit, $MgCO_3$, Dolomit, $(MgCa)CO_3$, Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, Kainit, $MgSO_4 + KCl + 6H_2O$, Carnallit, $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$, Spinell, MgO, Al_2O_3, Asbest oder Tremolith, $(MgCa)SiO_3$, Amianth oder Strahlstein, $(MgCaFe)SiO_3$, Talk, $H_2Mg_3Si_4O_{12}$, Meerschaum, $H_2Mg_2Si_3O + H_2O$, und in anderen Silicaten, wie Augit, Olivin, Hornblende, Turmalin, Serpentin, als Hauptbestandtheil und in kleineren Mengen in der Mehrzahl der Silicate. Bittersalz, $MgSO_4 + 7H_2O$, ist in den Bitterwässern und Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, in den meisten Soolquellen und im Meerwasser enthalten.

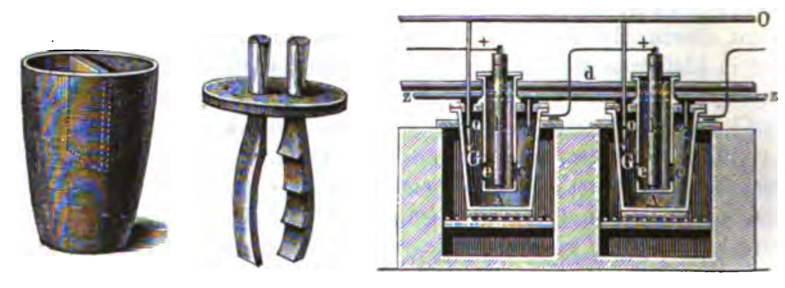
Magnesiumsalze kommen auch im Pflanzenreich und Thierreich vor; Getreidekörner und Knochen enthalten eine kleine Menge Magnesiumphosphat; aus dem Urin scheidet sich oft Ammoniummagnesiumphosphat ab und giebt Veranlassung zu Harnsteinen; dasselbe Salz kommt auch im Guano vor.

(130) Davy stellte zuerst metallisches Magnesium dar, erhielt es aber nicht rein; im compacten Zustande wurde es von Bussy dargestellt durch Zusammenschmelzen des wasserfreien Chlorides mit Kalium [1]). Bunsen [2]) gewann es durch Elektrolyse des wasserfreien Chlorides, welches er in einem Porcellantiegel schmolz, der durch eine Porcellanplatte, welche zur halben Tiefe hinabreichte, in zwei Hälften getheilt war (Fig. 65 und 66 a. f. S.). Durch den Deckel des Tiegels gingen die beiden aus Gaskohle gefeilten Pole, von denen der negative mit treppenartigen Einkerbungen versehen war, in denen sich das abgeschiedene Metall absetzte. Ohne diese Vorrichtung würde es, da es leichter als sein Chlorid ist, an die Oberfläche gestiegen und da verbrannt sein. Da das reine Chlorid schwierig rein darzustellen ist, ersetzt man es nach Matthiessen vortheilhaft durch ein Gemisch von 3 Mol. Kaliumchlorid und 4 Mol. Magnesiumchlorid, welchem man etwas Salmiak zufügt, und schmilzt [3]). Um die Bildung des Metalles als

[1]) Pogg. Ann. 18, 140. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 82, 137. — [3]) Journ. Chem. Soc. 8, 107.

Vorlesungsversuch zu zeigen, bringt man das Salzgemenge in eine Thonpfeife, die man über der Gaslampe erhitzt; als negativer Pol dient ein Eisendraht, den man in die Pfeifenröhre einschiebt, und der positive Pol besteht aus Gaskohle, welche die Oberfläche des geschmolzenen Salzes gerade berührt. Eine Methode zur Darstellung des Magnesiums im Grossen rührt von Caron und Deville her. Ein Gemenge von 600 g geschmolzenem Magnesiumchlorid, 480 g fein gepulvertem Flussspath und 230 g Natrium, welches in Stückchen von ungefähr 1 bis 2 ccm geschnitten ist, wird in einen rothglühenden Tiegel eingetragen, welcher dann mit einem Deckel verschlossen wird. Nach kurzer Zeit findet eine ziemlich heftige Reaction statt; wenn diese beendigt ist, rührt man den geschmolzenen Inhalt mit einem Eisenstabe um, damit die Metallkügelchen sich zu grösseren Klumpen vereinigen, und trennt nach dem Erkalten dieselben von der Schlacke. Das wasserfreie Magnesiumchlorid wird nach Bunsen's Methode dargestellt durch Eindampfen einer Lösung von Salmiak und Magnesiumchlorid und Glühen des Rück-

Fig. 65. Fig. 66. Fig. 67.



standes. Um diese lästige Darstellung zu umgehen, schlug Wöhler vor, geschmolzenes Natriummagnesiumchlorid anzuwenden, welches Sonstadt durch das Doppelsalz von Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid ersetzt hat [1]); man kann dasselbe durch Glühen und Schmelzen von Carnallit erhalten, muss aber dann darauf achten, dass kein Kieserit beigemischt ist, da sonst Explosionen stattfinden können [2]).

Das nach diesem Verfahren erhaltene Magnesium enthält Kohlenstoff, Silicium und Stickstoff und wird durch Destillation in einem Wasserstoffstrome gereinigt.

Diese Reinigung wurde zuerst im Grossen von Sonstadt und Mellor ausgeführt. Ein Eisentiegel, durch dessen Boden eine eiserne Röhre bis nahe zum Deckel geht, wird bis zum oberen Ende dieser Röhre mit dem unreinen Metall gefüllt, der Deckel dann dicht aufgekittet und die Luft durch Wasserstoff oder Leuchtgas verdrängt.

---

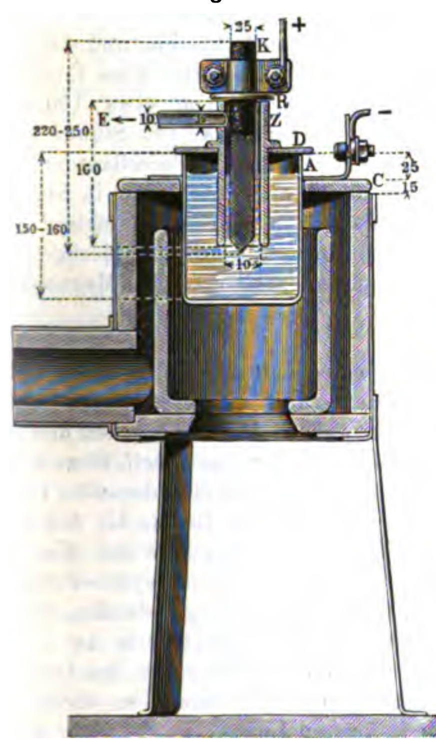
1) Ann. Chim. Phys. [3] 67, 341. — 2) Dingl. pol. Journ. 170, 115. Reichhardt, das. 176, 141.

Man erhitzt, bis das Metall destillirt und fängt es in einem mit dem unteren Ende der Röhre verbundenen Eisengefässe auf. Es wird dann umgeschmolzen und in Barren gegossen.

Magnesium wurde auf diese Weise von zwei Fabriken dargestellt: der Magnesium Metal Company in Patricroft bei Manchester und der American Magnesium Company in Boston. Grätzel in Hannover stellte Magnesium durch Elektrolyse von geschmolzenem Carnallit dar. Die Zersetzungsgefässe *A*, von welchen jedes eine eigene Feuerung hat, Fig. 67, sind aus Gussstahl und dienen als negative Elektrode. Die positive besteht aus einem Kohlencylinder *k*, umgeben vom Einsatz *G*, der mit Löchern *e* versehen ist, damit das geschmolzene Salz freien Zutritt hat, während das freiwerdende Chlor durch die Röhren *d* entweicht. Um die Oxydation des Metalles zu verhindern, leitet man durch die Röhren *o* Wasserstoff, Stickstoff oder Generatorgas, welches durch Kalk getrocknet und von Kohlendioxyd befreit ist; dieselben treten durch *s* wieder aus. Der elektrische Strom wird durch eine Dynamomaschine erzeugt[1]).



Fig. 68.



W. Borchers hat den in Fig. 68 abgebildeten Apparat, zur Darstellung des Magnesiums aus Carnallit, sowie zur Elektrolyse anderer Chloride, construirt[2]). Durch den Deckel *C* des Ofens, eine ringförmige, 15 mm dicke Chamotteplatte, wird der Tiegel *A* eingehängt. Letzteren stellt man sich am einfachsten aus einer Quecksilberbombe her; sie wird in einer Höhe von 150 bis 160 mm abgeschnitten und 25 bis 30 mm vom oberen Rande mit einem breiten Flansch versehen. Der Deckel *D*, das Rohr *Z* und der Deckel *R* bestehen aus unglasirtem, hart gebranntem Porcellan. Sämmtliche Porcellantheile haben eine Dicke, bezw. Wandstärke von 6 mm. Der

[1]) Fischer, Dingl. polyt. Journ. **246**, 27. — [2]) Beschreibung und Skizze verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Borchers. Inzwischen ist auch dessen Elektrometallurgie (2. Aufl.) erschienen, auf welche ich besonders hinweise. (A. Cl.)

25 mm dicke Kohlenstab wird durch den ringförmigen Deckel *R* in das Rohr *Z* eingehängt und durch eine kupferne Schraubenklemme, in welche auch der Stromzuleitungsdraht eingeklemmt wird, gehalten. Zur Stromableitung ist an dem Flansche ein Ansatzstück vorgesehen, welches gelocht und mit einer Mutterschraube zum Einklemmen des Leitungsdrahtes versehen ist. Die Ableitung des Chlors kann durch ein 8 bis 10 mm weites Porcellanrohr *E* geschehen.

Das Einschmelzen des Carnallits geschieht zweckmässig in einem anderen Tiegel, in welchen das Mineral löffelweise eingetragen wird, nachdem dasselbe vorher in einer flachen Schale entwässert wurde. Man giesst die klare Schmelze in den Tiegel *A*, hängt das vorher erhitzte Porcellanrohr und die ebenfalls heisse Kohle ein und elektrolysirt mit einem Strome von 8 Volt und 50 Ampère. Zum Erhitzen des Carnallits genügt ein Fletscher-Brenner von etwa 100 mm Brenner-Durchmesser, welcher bis 1 cbm Leuchtgas pro Stunde verbraucht. Nach beendeter Elektrolyse hebt man das Porcellanrohr mit der Kohle aus dem Tiegel, entfernt den Deckel, stösst das in Kugeln an den Tiegelwandungen haftende Magnesium mit einem Meissel los und giesst die Schmelze mit Magnesium in ein flaches Eisenblechgefäss. Durch Zerklopfen der erkalteten Schmelze erhält man das Magnesium in Kugeln.

(131) Das Magnesium ist silberweiss, hält sich an trockener Luft unverändert und bedeckt sich an feuchter Luft mit einer dünnen Oxydschicht. Es ist hämmerbar und lässt sich zu Draht ausziehen und zu Blech ausrollen, ist aber wenig zähe. Es hat das specif. Gew. 1,75, schmilzt etwas unterhalb 800° und siedet bei ungefähr derselben Temperatur wie Zink. Erhitzt man es im luftleeren Raume bis fast zur Weissgluth, so entweicht ein Gasgemisch vorzugsweise aus Wasserstoff, neben etwas Kohlenoxyd und manchmal Kohlendioxyd bestehend; das Magnesium sublimirt hierbei in silberweissen, glänzenden, hexagonalen Prismen [1]). Im Handel kommt es gewöhnlich in der Form von schmalem Band vor, welches man durch Ausrollen des Drahtes erhält; bringt man ein Stück davon in eine Flamme, so verbrennt es mit einem äusserst glänzenden, weissen Lichte, welches sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen ist, zu Magnesiumoxyd. Man benutzt es deshalb, um das Innere von Höhlen, Bergwerken u. s. w. zu photographiren, sowie als Signallicht und in der Feuerwerkerei.

Auf der See kann man dieses Licht in einer Entfernung von 45 km sehen. Bunsen und Roscoe fanden bei ihren Untersuchungen über die chemische Wirksamkeit des Sonnenlichtes, dass eine aus brennenden Magnesiumdrähten gebildete Scheibe, welche, von einem Punkte des Meeresniveaus aus gesehen, die scheinbare Grösse der Sonne zeigt, auf

---

[1]) Dumas, Compt. rend. 90, 1027.



diesen Punkt dieselbe chemische Wirksamkeit ausüben würde, wie die bei völlig wolkenlosem Himmel 9° 35′ über dem Horizont stehende Sonne. Ein Vergleich des chemischen Glanzes mit dem optischen Glanze ergab, dass bei einer Zenithdistanz von 67° 22′ der durch das Auge wahrnehmbare Glanz der Sonnenscheibe 524,7 mal so gross ist, als der des brennenden Magnesiums, während bei derselben Zenithdistanz der chemische Glanz der Sonnenscheibe nur 36,6 mal so gross ist, als der einer Magnesiumflamme von obiger Grösse. Ein brennender Magnesiumdraht von 0,297 mm Durchmesser entspricht einer Lichtstärke von 74 Stearinkerzen, deren zehn auf 1 kg gehen [1]).

Auch in der chemischen Analyse findet das Magnesium Verwendung, wie bei toxicologischen Untersuchungen, wo es vortheilhaft die Stelle des Zinks im Marsh'schen Apparate ersetzt; es wird auch zur Prüfung von Trinkwasser auf Nitrate und Nitrite und für andere Zwecke als Reductionsmittel benutzt.

Magnesium und Wasserstoff.

(132) Clemens Winkler [2]) erhielt durch vierstündiges Erhitzen von 40 Thln. Magnesiumoxyd und 24 Thln. Magnesium im Wasserstoffstrome eine hellfarbige Masse, welche, mit Wasser befeuchtet, Wasserstoff entwickelte.

Magnesium und Stickstoff.

(133) Leitet man vollkommen trockenes Ammoniakgas über erhitztes Magnesiumpulver, so tritt, unter Feuererscheinung, Reaction ein. Die rückständige, poröse, leichte Masse von gelblicher Farbe besitzt die Zusammensetzung Mg_3N_2 (Paschkowetzky, Journ. f. Chemie 1893, S. 47).

V. Merz [3]) erhielt Stickstoffmagnesium durch Ueberleiten von Stickstoff über glühendes Magnesiumpulver.

Das Stickstoffmagnesium zersetzt sich an feuchter Luft unter Entwickelung von Ammoniak. Mit Wasser übergossen, tritt eine ähnliche Reaction ein wie beim gebrannten Kalk, man beobachtet starke Erhitzung und Dampfbildung. Unter Freiwerden von Ammoniak geht die Verbindung in Magnesiumhydroxyd über.

Magnesium und Sauerstoff.

(134) **Magnesiumoxyd** oder **Magnesia**, MgO, bildet sich nicht nur beim Verbrennen des Metalles in der Luft, sondern auch beim starken Erhitzen der Magnesiumsalze, welche flüchtige Säuren ent-

[1]) Pogg. Ann. 108, 261. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 1891, S. 1973. — [3]) Ibid. 1891, S. 24.



halten. Im Grossen erhält man es durch Glühen des Carbonats (*magnesia alba*) als sehr lockeres, leichtes Pulver (*magnesia usta*), welches fast unlöslich in Wasser ist, da 55 000 Thle. kalt oder kochend nur einen Theil lösen (Fresenius); es ist geschmacklos, und bläut im feuchten Zustande rothes Lackmuspapier. Durch längeres Glühen wird es dichter und schwerer, da das specifische Gewicht von 3,07 auf 3,61 steigt; im Knallgasgebläse schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer emailleartigen Masse, welche Glas ritzt. Wenn man Magnesia in einem Strome von Chlorwasserstoff heftig glüht, so krystallisirt sie in Würfeln oder regulären Octaëdern, und behandelt man auf diese Weise ein Gemisch von Magnesia und Eisenoxyd, so erhält man neben schwarzen Octaëdern von Magnoferrit, MgO, Fe_2O_3, auch schwach gefärbte von Magnesia, die wenig Eisen enthalten und in jeder Beziehung mit Periklas übereinstimmen, einem Mineral, das am Monte Somma sich findet.

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man Kali oder Natron zu der Lösung eines Magnesiumsalzes setzt; es findet sich auch als Mineral, das Brucit genannt wird und mit anderen Magnesiummineralien im Serpentin vorkommt.

Die Magnesia wird als Arzneimittel benutzt, sowie zur Anfertigung feuerfester Tiegel, welche man nach Caron folgendermaassen darstellt. Reiner Magnesit wird durch Brennen in Magnesia verwandelt, welche leicht gepulvert werden kann und sich so von eingesprengtem Serpentin oder anderen Silicaten trennen lässt. Das Pulver wird dann heftig geglüht, bis es sandig geworden ist, und mit etwa $^1/_6$ schwach gebrannter Magnesia und Wasser gemischt, und die Masse in eisernen Formen stark zusammengepresst. Man formt sie auch in Stifte, welche den Kalkcylinder des Drummond'schen Lichtes vortheilhaft ersetzen.

Feuerfeste Ziegel, welche wenig schwinden und beträchtlich im Feuer erhärten, erhält man, indem man gefällte Magnesia zur Weissgluth erhitzt, die harte Masse grob pulvert und mit $^1/_4$ schwach geglühter Magnesia mischt, worauf man die Masse einem Druck von 10 000 kg auf 1 qdm aussetzt[1]).

Salze des Magnesiums.

(135) Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, findet sich, wie schon erwähnt, im Seewasser, Soolquellen und Salzlagern und wird in grossen Mengen in Stassfurt gewonnen. Es ist sehr löslich in Wasser; 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 130 Thle. und bei Siedehitze 366 Thle.; aus der heiss concentrirten Lösung setzen sich beim Erkalten Nadeln oder Säulen ab, welche die Formel $MgCl_2 + 6H_2O$ haben und sehr zerfliesslich sind. Beim Erhitzen geben sie

---

[1]) Schlösing, Compt. rend. 101, 131.



Wasser und Salzsäure ab und Magnesia bleibt zurück; einen Theil der Salzsäure verliert das Magnesiumchlorid schon bei 117°. Um das wasserfreie Salz darzustellen, versetzt man die Lösung mit Salmiak, dampft zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand vorsichtig, bis er wasserfrei ist, und glüht ihn im Platintiegel. Die klare, geschmolzene Masse gesteht beim Erkalten zu biegsamen, perlglänzenden Krystallblättern, die bei 708° schmelzen und sich in Wasser unter Wärmeentwickelung lösen. Magnesiumchlorid schmeckt scharf, bitter und wird in grossen Mengen in der Appretur baumwollener Gewebe verwendet, sowie mit Sand und Wasserglas gemischt zur Darstellung künstlicher Steine benutzt. Man verwendet es auch bei der Wiedergewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen (§ 81) und als Klärungsmittel bei der Raffinerie des Rübenzuckers. Seine Lösung ist ein gutes Feuerlöschmittel und dient auch zum Besprengen von Strassen, um dieselben feucht zu halten [1]).

Magnesiumchlorid bildet mit verschiedenen anderen Chloriden krystallisirte Doppelsalze.

Kaliummagnesiumchlorid oder Carnallit, $MgCl_2, KCl + 6H_2O$, krystallisirt in rhombischen Pyramiden, die an der Luft zerfliessen unter Zurücklassung von Kaliumchlorid. Ammoniummagnesiumchlorid, $MgCl_2, NH_4Cl + 6H_2O$, bildet kleine, rhombische Krystalle, die sich in 6 Thln. Wasser lösen. Calciummagnesiumchlorid oder Tachhydrit, $2MgCl_2, CaCl_2 + 12H_2O$, findet sich in Stassfurt in gelblichen, runden Massen, die an der Luft zerfliessen. Eine concentrirte heisse Lösung von Chlormagnesium nimmt reichlich Chlorblei auf; beim Erkalten scheidet sich $PbCl_2 . MgCl_2 + 13H_2O$ in weissen, glänzenden Krystallen ab, welche leicht zerfliessen (R. Otto und D. Drewes).

Oxychloride des Magnesiums. Wenn man stark geglühte Magnesia mit einer concentrirten Lösung des Chlorides anrührt, so erstarrt die Mischung nach einigen Stunden zu einer harten Masse, die sich poliren lässt (Sorel). Ein solches Product, welches sechs Monate der Luft ausgesetzt war, gab bei der Analyse Zahlen, welche es wahrscheinlich machen, dass es ein Gemisch von Magnesiumcarbonat und $MgCl_2, 5MgO + 17H_2O$ oder $2Mg<^{OH}_{Cl} + 4Mg(OH)_2 + 12H_2O$ war; beim Erhitzen verlor es Wasser, ohne Salzsäure abzugeben, und längeres Kochen mit Wasser entzog Magnesiumchlorid, und Magnesiumhydroxyd blieb als harte, dem Brucit ähnliche, aber nicht krystallinische Masse zurück [2]). Wenn man einen Theil frisch geglühte Magnesia und 50 Thle. Magnesiumchloridlösung in einem Kolben mischt

[1]) Ueber das Verhalten einer Chlormagnesiumlösung bei der Elektrolyse vergl. C. F. Cross und E. T. Bevan (Chemic. Soc. 1888). — [2]) Bender, Ann. Chem. Pharm. 159, 341.



und ihn gut verkorkt auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, so entstehen nadelförmige Krystalle von $Mg(OH)Cl + 4\,Mg(OH)_2 + 5\,H_2O$ [1]). Lässt man eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Bittersalz und Salmiak, welche häufig in der Analyse benutzt wird, längere Zeit stehen, so setzt sich ein krystallinischer Niederschlag von $Mg(OH)Cl + 2\,Mg(OH)_2 + 4\,H_2O$ ab (J. Davis).

Magnesiumbromid, $MgBr_2$, findet sich im Meerwasser und in vielen Salzsoolen. Das wasserfreie Salz erhält man durch Erhitzen von Magnesium in Bromdampf oder, wenn man Brom über ein glühendes Gemisch von Magnesia und Kohle leitet. Es ist eine weisse, krystallinische Masse, die sich in Wasser unter Zischen und Erhitzung löst und aus der heiss concentrirten Lösung in Nadeln, $MgBr_2 + 6\,H_2O$, krystallisirt, die beim Erhitzen in Wasser, Bromwasserstoff und Magnesia zerfallen.

Magnesiumjodid, MgJ_2, kommt mit dem Bromid zusammen vor; man erhält es auch durch Auflösen von Magnesia in Jodwasserstoffsäure; beim Eindampfen scheidet sich das sehr hygroskopische und schwierig krystallisirende Hydrat aus, das sich sehr leicht unter Abscheidung von Jod zersetzt.

Magnesiumfluorid, MgF_2, findet sich als Sellaït bei Moutiers in Savoyen in farblosen, quadratischen Krystallen. Wenn man eine Lösung eines Magnesiumsalzes mit einem löslichen Fluorid fällt oder Magnesia mit Flusssäure eindampft, so erhält man dieselbe Verbindung als amorphes Pulver, das, wenn man és mit Kochsalz zusammenschmilzt und die Schmelze langsam erkalten lässt, sich in Kryställchen verwandelt, welche die Gestalt des Sellaïts zeigen (Cossa).

(136) Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, kommt in der Natur als Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, und Bittersalz, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, vor, welche sich durch ihr Verhalten gegen Wasser scharf unterscheiden. Das Bittersalz ist nämlich darin sehr leicht löslich, während der Kieserit so schwer löslich wie Gyps ist, sich aber bei lange andauernder Berührung mit Wasser allmälig darin löst, indem er sich in Bittersalz verwandelt. Der Kieserit krystallisirt im rhombischen System, und findet sich gewöhnlich in körnig-krystallinischen Massen. Das Bittersalz kommt in vielen Mineralwässern vor und findet sich auch als Auswitterung in haarartigen Massen (Haarsalz) in verschiedenen Bergwerken und Höhlen. Man stellt es aus dem Abraumsalz in Stassfurt im Grossen dar, indem man dasselbe auf feinen Sieben in Wasser hängt. Kochsalz, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid u. s. w. werden gelöst, und der Kieserit fällt als feines Pulver durch die Maschen des Siebes, auf dem grössere Stücke von Steinsalz, Anhydrid und erdige

[1]) Krause, Ann. Chem. Pharm. 165, 38.

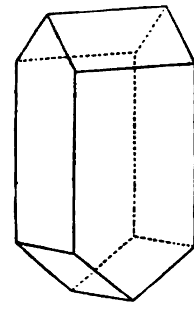


Beimischungen zurückbleiben. Das Kieseritmehl wird in conische, hölzerne Formen gebracht, worin es zu einer steinharten Masse erstarrt, was darauf beruht, dass sich ein Theil mit Wasser zu Bittersalz verbindet, das krystallisirt und das übrige Kieseritmehl zusammenkittet.

Diese „Kieseritsteine" werden geglüht und gemahlen und enthalten dann 80 bis 90 Proc. Magnesiumsulfat und 1 bis 2 Proc. Kochsalz. Das Pulver wird zum Theil so in den Handel gebracht und zum Theil auf Bittersalz verarbeitet; zu dem Zwecke löst man es in heissem Wasser durch Einleiten von Dampf auf und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, und, um ihr Verwittern zu vermeiden, bei einer Temperatur unter 30° getrocknet. Früher wurde das meiste Bittersalz in England aus Dolomit oder Magnesit dargestellt.

Das Bittersalz bildet rhombisch-hemiëdrische Krystalle (vergl. Bd. I, S. 925), Fig. 69, und kommt im Handel gewöhnlich als ein aus zarten Nadeln bestehendes Pulver vor, welches durch rasche Krystallisation einer sehr concentrirten Lösung erhalten wird. Es schmeckt unangenehm salzig bitter, hat das specif. Gew. 1,685 (Schiff), schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und verliert bei 150° 6 Mol.; die letzte Molekel, welche Graham Constitutionswasser nennt, geht erst bei 200° weg. Es ist sehr löslich in Wasser; nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 25,76 Thle. des wasserfreien Salzes und 0,47816 Thle. mehr für jede Temperaturerhöhung von einem Grad. In absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Fig. 69.



Eine kochend concentrirte Lösung bleibt, wenn sie in einem geschlossenen Gefäss erkaltet, leicht übersättigt, und es scheiden sich daraus bei wochen- oder monatelangem Stehen manchmal milchweisse Krystalle aus, welche 6 Mol. Wasser enthalten, oder auch monokline Tafeln mit 7 Mol. Wasser; das Bittersalz ist demnach dimorph, was weiter dadurch bewiesen wird, dass es mit dem monoklinen Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7H_2O$, in isomorphen Mischungen zusammen krystallisirt.

Das Bittersalz ist ein bekanntes Abführmittel und wird auch, wie das Chlorid, in der Appretur baumwollener Zeuge, um sie zu beschweren, benutzt, sowie beim Färben mit Anilinfarben, welche dann besser der Wirkung der Seife widerstehen, wahrscheinlich, weil sie eine unlösliche Magnesiaseife bildet. Der Kieserit findet Verwendung zur Darstellung von Glaubersalz und Kaliumsulfat und als Düngemittel für Klee, da Pincus gezeigt hat, dass er den Gyps ersetzen kann und denselben sogar in seiner Wirkung überbietet.

Magnesiumsulfat bildet mit Kaliumsulfat zwei Doppelsalze: $MgSO_4 . K_2SO_4 + 6 H_2O$ und $2 MgSO_4 . K_2SO_4 + H_2O$. Durch Eindampfen einer Lösung der beiden Doppelsalze erhielt van der Heide[1]) ein in Tafeln krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung: $MgSO_4 . K_2SO_4 + H_2O$. Magnesiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze von der allgemeinen Formel $MgSO_4 + M_2SO_4 + 6 H_2O$, welche in monoklinen Prismen krystallisiren.

Löst man das wasserfreie Sulfat in heisser, concentrirter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Stehen glänzende, sechsseitige Tafeln, $MgSO_4 + H_2SO_4$, ab, die an der Luft Wasser anziehen und sich zersetzen[2]).

Magnesiumnitrat, $Mg(NO_3)_2$, kommt im Grundwasser der Städte und in den Mutterlaugen des Rohsalpeters vor; es krystallisirt in monoklinen Säulen mit 6 Mol. Wasser, die zerfliesslich sind und sich in ihrem halben Gewichte Wasser lösen.

(137) Phosphate des Magnesiums. Das normale Orthophosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, kommt in kleiner Menge im Getreide und den Knochen vor; man erhält es als weissen Niederschlag, wenn man eine Lösung von Bittersalz mit einer von normalem Natriumorthophosphat versetzt; es löst sich in 5000 Thln. Wasser. Der Wagnerit, welcher monokline Krystalle bildet, hat die Zusammensetzung $2 Mg_3(PO_4)_2 + MgF_2$. Das saure Magnesiumorthophosphat, $HMgPO_4$, erhält man durch Mischen einer Lösung von Bittersalz mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron; beim Stehen setzen sich hexagonale Nadeln ab, welche 7 Mol. Wasser enthalten und sich in 322 Thln. kalten Wassers lösen. Erhitzt man die Lösung, so trübt sie sich, da sich das normale Salz ausscheidet und das zweifachsaure Salz, $H_4Mg(PO_4)_2$, in Lösung bleibt. Letzteres Salz ist kürzlich von J. Stocklasa[3]) rein dargestellt worden. Man digerirt chemisch reines Magnesiumoxyd mit Phosphorsäure vom specif. Gew. 1,4 auf dem Wasserbade und dampft ein, bis eine Krystallhaut sichtbar ist. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und mit Aether zur Entfernung der Phosphorsäure ausgewaschen. Das zweifachsaure Magnesiumphosphat (Monomagnesiumphosphat) bildet kleine, kugelförmige, aus radial gruppirten Kryställchen bestehende Aggregate. Wasser zersetzt das Salz nicht, wohl aber absoluter oder wässeriger Alkohol unter Bildung eines nicht näher untersuchten Diphosphates. Bei 100 bis 170° verliert das Monomagnesiumphosphat das Krystallwasser.

Magnesiumammoniumorthophosphat, $Mg(NH_4)PO_4 + 6 H_2O$. Dieses von Fourcroy entdeckte Salz bildet sich, wenn man

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 1893, S. 17. — [2]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 118, 365. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 305; 3, 67.

eine ammoniakalische Lösung eines Ammoniumsalzes (Salmiak) mit der eines Magnesiumsalzes (Bittersalz) und eines Orthophosphates mischt. Man erhält einen Niederschlag, welcher in sehr verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit entsteht und aus kleinen quadratischen, zugespitzten und durchsichtigen Prismen besteht. Es löst sich in 15000 Thln. Wasser bei 15° und in 44000 Thln. ammoniakhaltigen Wassers; in Gegenwart von Salmiak ist es etwas leichter löslich (Fresenius). Wird das Salz erhitzt, so verliert es Wasser und Ammoniak, und Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, bleibt zurück. Arsensäure bildet den Phosphaten ganz analoge Magnesiumsalze.

(138) Carbonate des Magnesiums. Das normale Carbonat, $MgCO_3$, findet sich als Magnesit, welcher isomorph mit Kalkspath ist und häufig in compacten oder körnigen Massen vorkommt und sich sehr rein in Euböa findet. Erhitzt man ein lösliches Magnesiumsalz mit Wasser und Harnstoff auf 140°, so bilden sich Kryställchen von Magnesit (§ 112). Das normale Carbonat entsteht auch durch Einwirkung von Magnesiumchlorid auf Calciumcarbonat (Marignac). Es hat das specif. Gew. 3,056, ist in verdünnten Säuren fast unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser und zwar um so reichlicher, je höher der Druck ist. Nach R. Wagner[1]) löst sich ein Theil bei 5° in

761	Thln.	kohlensäurehaltigem	Wasser	unter	dem	Atmosphärendruck	1
134	"	"	"	"	"	"	3
110	"	"	"	"	"	"	5
76	"	"	"	"	"	"	6

Die Lösung reagirt alkalisch und schmeckt bitter; lässt man sie in einer schlecht verschlossenen Flasche bei 50° stehen, so scheiden sich Nadeln von $MgCO_3 + 3H_2O$, bei einer niedrigeren Temperatur aber Tafeln von $MgCO_3 + 5H_2O$ aus. Lässt man sie zur Trockne verdampfen, so erhält man ein krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop die Form des Arragonits zeigt, während, wenn man sie auf 300° in einem mit einem porösen Stopfen verschlossenen Gefäss erhitzt, durch den das Kohlendioxyd langsam entweichen kann, sich das Salz in der Form von Magnesit ausscheidet[2]).

Kippenberger[3]) erhielt ein krystallisirtes Magnesiumcarbonat von der Zusammensetzung $4MgCO_3 + 5H_2O$, indem er frisch gefälltes Magnesiumcarbonat in Alkalihydrocarbonat auflöste. Beim Stehen scheiden sich kleine Krystalle von obiger Zusammensetzung aus. Wenn man eine Lösung von Bittersalz mit einem Ueberschuss

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 102, 233. — [2]) Sénarmont, Ann. chim. phys. [3] 30, 129. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 6, 177.

von Natriumcarbonat fällt und den Niederschlag kocht, bis er krystallinisch geworden ist, so erhält man das basische Carbonat

$$HO—Mg—O—CO—O—Mg—O—CO—Mg—OH$$

in kleinen, körnigen Krystallen, die 2 Mol. Wasser enthalten. Die weisse Magnesia des Handels ist ebenfalls ein basisches Carbonat, dessen Zusammensetzung gewöhnlich die folgende ist:

$$HO.Mg.CO_3.Mg.CO_3.Mg.CO_3.Mg.OH.$$

Es enthält 2 bis 3 Mol. Wasser und bildet ein leichtes, lockeres Pulver (*magnesia alba levis*), welches man durch Fällen einer Lösung von Bittersalz oder Magnesiumchlorid mit Natriumcarbonat erhält. Fällt man bei Siedhitze, so erhält man einen viel dichteren Niederschlag (*magnesia alba ponderosa*). In England wird die weisse Magnesia nach Pattinson's Verfahren aus Dolomit dargestellt, den man unter einem Druck von 5 bis 6 Atm. in einem Cylinder mit Kohlendioxyd behandelt und dabei tüchtig umrührt. Die Lösung wird dann mit Dampf erhitzt, und der Niederschlag, getrocknet und in viereckige Stücke geschnitten, in den Handel gebracht. Sie ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber leicht in Lösungen von Ammoniaksalzen, indem sich Ammoniumcarbonat und lösliche Doppelsalze bilden, weshalb aus der Lösung eines Magnesiumsalzes Ammoniumcarbonat nur eine unvollständige und bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes gar keine Fällung erzeugt.

Der Hydromagnesit, welcher in monoklinen Krystallen auftritt, hat dieselbe Constitution wie *Magnesia alba*.

Die basischen Carbonate können auch aufgefasst werden als Verbindungen des normalen Carbonates mit dem Hydroxyd:

$$2\,MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 2\,H_2O,$$
$$3\,MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 3\,H_2O.$$

(139) Magnesiumsulfid, MgS, bildet sich, wenn man ein Gemisch von Magnesiumfeile und Schwefel in Schwefeldampf zur dunklen Rothgluth erhitzt[1]). Die braune, poröse Masse erscheint auf frischen Bruchflächen stahlgrau und löst sich in Wasser mit gelber Farbe; dieselbe Lösung entsteht auch, wenn man Schwefelwasserstoff auf in Wasser aufgeschwemmte Magnesia leitet[2]). Sie ist sehr unbeständig, giebt an der Luft oder beim Erhitzen Schwefelwasserstoff ab und hinterlässt reine Magnesia.

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2, bildet sich bei Darstellung des Magnesiums nach der Methode von Caron und Deville in durchsichtigen, farblosen Krystallen, welche die Oberfläche des Metalles

---

[1]) Parkinson, Journ. chem. soc. [2] 5, 127. — [2]) Berzelius, Pogg. Ann. 6, 443.



bedecken[1]). Leitet man Stickstoff über in einem Windofen erhitzte Magnesiumfeile, so entsteht dieselbe Verbindung als ein grüngelbes Pulver[2]).

Das Magnesiumnitrid wird von Wasser rasch in Ammoniak und Magnesia zerlegt. Erhitzt man es bei schwacher Rothgluth in einem Strome von Schwefelwasserstoff, so bilden sich Ammoniumsulfid und Magnesiumsulfid.

Magnesiumsilicid wurde von Wöhler als Nebenproduct erhalten bei der Darstellung von Magnesium durch Zusammenschmelzen von Natrium mit Magnesiumchlorid und Natriumsilicofluorid. Nach Geuther stellt man es am besten dar, indem man in einen hessischen Tiegel eine Schicht geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz bringt und darauf die Hälfte eines Gemisches von 2,5 g Kochsalz und 7 g Natriumfluosilicat, auf die man 2,5 g Magnesium legt, welches man mit der anderen Hälfte der obigen Mischung überdeckt und das Ganze, mit Kochsalz umhüllt und überschichtet, in einem Windofen erhitzt[3]). Wenn die Reaction aufhört, rührt man gut um und behandelt nach dem Erkalten den Regulus mit einer verdünnten Salmiaklösung, welche Magnesium auflöst und das Silicid nur wenig in der Kälte angreift[4]). Das letztere bildet metallisch glänzende Krystalle, welche die Formel Si_3Mg_5 ($2\,Mg_2Si\,.\,MgSi$) haben. Gattermann[5]) erhielt Magnesiumsilicid durch Erhitzen von 1 Thl. Quarzsand mit 1,5 Thln. Magnesiumpulver. Salzsäure entwickelt daraus ein Gemisch von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff und es bildet sich Silicoameisensäureanhydrid (Bd. I, § 566), weshalb man das Silicid als ein Gemisch oder eine Verbindung von $2\,SiMg_2 + SiMg$ auffassen muss:

$$SiMg_2 + 4\,HCl = 2\,MgCl_2 + SiH_4,$$
$$2\,SiMg + 3\,H_2O + 4\,HCl = 2\,MgCl_2 + Si_2H_2O_3 + 4\,H_2.$$

Erkennung und Bestimmung des Magnesiums.

(140) Die Verbindungen des Magnesiums ertheilen der nichtleuchtenden Gasflamme keine Färbung; das Funkenspectrum des Magnesiums ist aber sehr charakteristisch (Bunsen, Kirchhoff, Thalén) und enthält drei nahe bei einander liegende grüne Linien, welche mit Fraunhofer's Sonnenlinie b zusammenfallen und im gewöhnlichen Spectroskop als eine einzige Linie erscheinen. Nahe dabei tritt eine Luftlinie auf, weshalb man das Funkenspectrum am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas beobachtet.

In der qualitativen Analyse erhält man das Magnesium mit den Alkalimetallen zusammen in Lösung, indem man die Metalle der alka-

[1]) Ann. chim. phys. [3] 67, 348. — [2]) Briegleb und Geuther, Ann. Chem. Pharm. 123, 228. — [3]) Geuther, Journ. f. prakt. Chem. 95, 424. — [4]) Ibid. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 1889, S. 186.

lischen Erden durch Ammoniumcarbonat in Gegenwart von Salmiak fällt. Die Gegenwart des Magnesiums lässt sich leicht durch Zusatz von Natriumphosphat zu einem Theil der Lösung nachweisen, welches entweder sofort oder nach einigem Stehen einen krystallinischen Niederschlag von $Mg(NH_4)PO_4 + 6 H_2O$ erzeugt; die Bildung desselben wird befördert, wenn man die Wand des Probirröhrchens mit einem Glasstabe reibt.

Um Magnesium quantitativ in Gegenwart von Alkalien zu bestimmen, hat man verschiedene Methoden, von denen die von Berzelius herrührende vielfach Anwendung findet. Die Lösung, welche nur Chloride enthalten darf, wie man sie bei der Analyse von Silicaten z. B. stets erhält, wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand geglüht, um etwa vorhandenes Ammoniumchlorid zu verflüchtigen. Den Rückstand erwärmt man mit etwas Wasser, setzt in Wasser aufgeschwemmtes Quecksilberoxyd hinzu und verdampft wieder auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren. Der Rückstand wird zum Glühen erhitzt, um Quecksilberchlorid und überschüssiges Oxyd zu verjagen. Im Rückstande bleibt Magnesia und die Chloride der Alkalimetalle, welche man durch Wasser trennt. Die gut ausgewaschene Magnesia wird dann in Salzsäure gelöst, als Ammmoniummagnesiumphosphat gefällt, welches mit verdünntem Ammoniak gewaschen und nach dem Trocknen durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat verwandelt wird. Ueber weitere Methoden vergleiche: A. Classen, Quantitative Analyse, 4. Aufl.

Das Atomgewicht des Magnesiums wurde von Marchand und Scheerer durch Analyse von reinem Magnesit zu 24 ermittelt[1]), während Marignac durch Umwandlung des Sulfates in das Oxyd die Zahl 24,2 erhielt[2]).

Burton und Vorce[3]) führten reines Magnesium, durch mehrmalige Destillation im Vacuum erhalten, in Oxyd über und erhielten die Zahl 24,287 (O = 16) oder 24,211 (O = 15,96), mit einer Abweichung von 0,033 zwischen dem höchsten und niedrigsten Werthe.

Beryllium oder Glucinum.

Be = 9,1.

(141) Das Oxyd dieses Metalles, die Beryllerde, wurde 1798 von Vauquelin im Beryll aufgefunden, welches Mineral man vorher als eine Verbindung von Kieselerde mit Kalkerde oder Alaunerde betrachtete. Dass die im Beryll enthaltene Erde von den letzteren verschieden ist, bewies Vauquelin dadurch, dass sie ein leicht lösliches

---

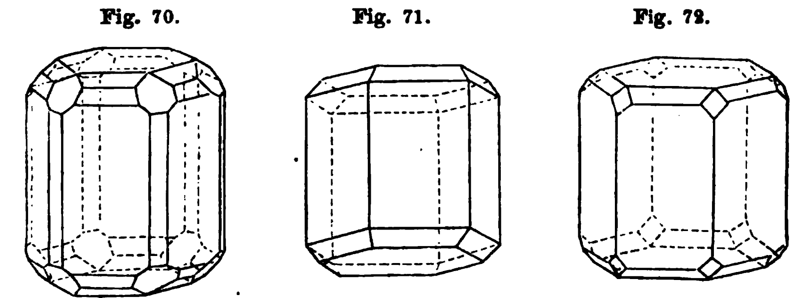
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 385. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 3056. — [3]) Amer. Chem. Journ. 10, 311 u. Chemical News 62, 267.



Sulfat bildet, welches sich nicht mit Kaliumsulfat zu einem Alaun verbindet. Hauy hatte schon vorher gezeigt, dass der Smaragd mineralogisch identisch mit Beryll ist, und Vauquelin fand dann auch darin die neue Erde, welcher er keinen Namen gab; die Herausgeber der Annales de chimie nannten sie, weil ihre Salze süss schmecken, „Glycinerde“ (γλυκύς, süss), welche Benennung die deutschen Chemiker verwarfen, da es noch andere süss schmeckende Salze giebt, und dafür den Namen Beryllerde vorschlugen.

Das Beryllium findet sich in verschiedenen Mineralien, namentlich im Beryll, $Be_3Al_2Si_6O_{18} = 3\,BeO, Al_2O_3, 6\,SiO_2$, welcher hexagonale Prismen, Fig. 70 bis 72, bildet und selten farblos ist; die durchsichtige, grün gefärbte Varietät wird Smaragd genannt und die bläulichgrüne Aquamarin; ferner giebt es blaue, gelbe, rosenrothe, graue u. s. w., welche, wenn sie durchsichtig sind, edler Beryll, und wenn nur durchscheinend, gemeiner Beryll genannt werden. Beryllium findet sich ferner im Phenakit, Be_2SiO_4, im Euklas, $H_2Be_2Al_2Si_2O_{10} = H_2O$,

Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72.



$2\,BeO, Al_2O_3, 2\,SiO_2$, im Chrysoberyll, BeO, Al_2O_3, und anderen Mineralien. Ueber die Silicatverbindungen des Berylliums vergleiche Hautefeuille und Perrey [1]).

Das Beryllium wurde zuerst von Wöhler 1828 durch Schmelzen des Chlorides mit Kalium als ein dunkelgraues Pulver erhalten, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt [2]). In compacter Form erhielt es Debray [3]), indem er in eine Glasröhre ein mit Berylliumchlorid gefülltes, aus Thon und Kalk geformtes Schiffchen brachte und davor ein anderes, welches Natrium enthielt; durch die Röhre wurde dann ein Strom Wasserstoff geleitet, zuerst das Natrium zum Schmelzen erhitzt und dann das Chlorid, dessen Dampf, durch den Wasserstoff fortgerissen, mit dem Natrium in Berührung kam, wobei die Reaction unter lebhafter Erwärmung vor sich ging. Das Product wurde unter Kochsalz in einem Tiegel geschmolzen und so das Metall in kleinen Kügelchen erhalten, welche eine weisse Farbe und das specif. Gew. 2,1

[1]) Compt. rend. 1888, p. 107, 786. — [2]) Pogg. Ann. 13, 577. — [3]) Ann. Chim. Phys. [3] 44, 5.

haben. Nilson und Pettersson, welche es durch Erhitzen des Chlorides mit Natrium in einem verschlossenen Eisengefässe darstellten [1]), und Humpidge, der es wie Debray gewann [2]), erhielten es in winzigen, stahlgrauen, hexagonalen Pyramiden oder Tafeln von der Form der Zinkkrystalle [3]). Gerhard Krüss und H. Mohrat [4]) erhielten das Beryllium aus dem Fluorberyllkalium mittelst Natrium bei schwacher Rothgluth, unter Anwendung von Kochsalz, theils in kleinen hexagonalen Krystallen, theils in Pulver. Es schmilzt bei niedrigerer Temperatur als Silber und überzieht sich beim Erhitzen vor dem Löthrohr mit einer Oxydschicht, welche die weitere Oxydation verhindert; das pulverförmige dagegen verbrennt mit lebhaftem Glanz. Das letztere löst sich leicht in verdünnten Säuren und concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure; das compacte löst sich ebenfalls leicht in verdünnter Salzsäure, in Schwefelsäure hingegen nur beim Erwärmen, und concentrirte Salpetersäure greift es in der Kälte gar nicht und beim Erhitzen nur langsam an. Es zersetzt Wasser selbst nicht bei Rothgluth (Debray); Ammoniak ist ohne Einwirkung auf das Pulver, sowie das geschmolzene Metall, die sich beide in Kalilauge unter Wasserstoffentwickelung lösen.

Beryllium und Wasserstoff.

(142) Clemens Winkler [5]) machte die Beobachtung, dass ein zur Rothgluth erhitztes Gemenge von Berylliumoxyd mit Magnesiumpulver Wasserstoff absorbirt und ein bräunlichgraues Pulver resultirt, welches an der Luft einen unangenehmen Geruch entwickelt und mit Salzsäure stürmisch Wasserstoff liefert. Die Analyse des Pulvers ergab 19,46 Proc. Beryllium, 0,33 Proc. Wasserstoff, 34,42 Proc. Magnesium, 46,79 Proc. Sauerstoff, woraus Winkler die Formel $BeH . BeO + Mg . MgO$ ableitet.

Beryllium und Sauerstoff.

(143) Berylliumoxyd oder Beryllerde, BeO. Zur Darstellung dieser Verbindung aus Beryll verwendet man verschiedene Methoden. Man schmilzt das gepulverte Mineral entweder mit 3 Thln. Kaliumfluorid und erwärmt die Schmelze mit concentrirter Schwefelsäure, oder man schmilzt es mit 2 Thln. Kaliumcarbonat und erhitzt die Schmelze mit concentrirter Schwefelsäure, bis die ausgeschiedene Kieselsäure unlöslich geworden ist. Man versetzt mit Wasser, filtrirt, verdampft, bis sich eine Salzkruste bildet und setzt die Flüssigkeit zur Krystallisation bei

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 381. — [2]) Proc. Roy. Soc. 35, 137. — [3]) Brögger und Flink, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 849. — [4]) Ibid. 23, 727. — [5]) Ibid. 24, 1972.

Seite. Man giesst dann die Mutterlauge vom ausgeschiedenen Alaun ab, concentrirt wieder und kann so fast alle Thonerde wegschaffen. Die filtrirte Lösung wird dann in eine warm gesättigte Lösung von Ammoniumcarbonat gegossen und einige Tage stehen gelassen. Der Niederschlag, der Thonerde und Eisenoxyd enthält, wird nochmals mit Ammoniumcarbonat behandelt, die vereinigten warmen Filtrate mit Salzsäure angesäuert und die Beryllerde mit Ammoniak gefällt, gewaschen, getrocknet und geglüht [1]).

Berylliumoxyd ist ein weisses, amorphes Pulver vom specif. Gew. 3,016, das sich beim Erhitzen im Porcellanofen in mikroskopische, dem Korund ähnliche Prismen, die sehr hart sind, verwandelt (Rose); man erhält dieselben auch leicht durch Glühen eines Gemisches von Berylliumsulfat und Kaliumsulfat (Debray).

Es ist in Wasser ganz unlöslich und in verdünnten Säuren um so leichter löslich, je weniger heftig es erhitzt wurde. Siedende, concentrirte Schwefelsäure löst es leicht, und schmilzt man es mit einem Alkali, so geht bei der Behandlung mit Wasser Beryllerde in Lösung.

Berylliumhydroxyd, $Be(OH)_2$, wird als gallertartiger Niederschlag erhalten, wenn man ein Berylliumsalz mit Ammoniak fällt; nach dem Trocknen bildet es ein voluminöses, weisses Pulver, das beim Glühen sich in das Oxyd verwandelt. Es ist leicht löslich in Säuren, Alkalien und in Ammoniumcarbonat. Kocht man die sehr verdünnte alkalische Lösung, so scheidet es sich als körniger Niederschlag aus.

Salze des Berylliums.

(144) Berylliumchlorid, $BeCl_2$, wird in weissen Nadeln erhalten, wenn man ein Gemisch des Oxydes und Zuckerkohle in einem trockenen Chlorstrom glüht. Es schmilzt bei 600° [2]), verflüchtigt sich aber schon bei niedriger Temperatur und giebt einen Dampf, welcher über 700° das specif. Gew. 2,77 hat [3]). An feuchter Luft zerfliesst es, und in Wasser löst es sich unter starkem Erwärmen; lässt man die Lösung, die man natürlich am einfachsten durch Lösen des Hydroxydes in Salzsäure erhält, über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich das Hydrat $BeCl_2 + 4H_2O$ in farblosen Krystallen aus. Mit Platinchlorid, Zinnchlorid und Quecksilberchlorid bildet es Doppelsalze. Man kennt auch verschiedene basische Chloride, die wenig charakterisirt sind.

Sulfate des Berylliums. Das normale Salz, $BeSO_4 + 4H_2O$, krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in quadratischen Pyra-

[1]) Joy, Sillim. Am. Journ. [2] 36, 83. Ueber ein anderes Verfahren vergl. John Gibson (Chem. News 67, 79). — [2]) Carnelley, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1357. — [3]) Nilson und Pettersson, ibid. 17, 987; Humpidge, Proc. Roy. Soc. 39, 1.

miden, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in ihrem gleichen Gewicht Wasser lösen, süsslich sauer schmecken, an der Luft verwittern, beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen, dann wasserfrei werden und bei Rothgluth unter Zurücklassung von Beryllerde sich zersetzen. Aus saurer Lösung krystallisirt das Salz $BeSO_4 + 7 H_2O$ in grossen, monoklinen Krystallen, welche bei 150° noch 1 Mol. Krystallwasser zurückhalten. Nach Klatzko ist es isomorph mit Bittersalz $MgSO_4 + 7 H_2O$, was jedoch Marignac bezweifelt. Das Beryllium bildet sehr leicht basische Sulfate, die man durch Kochen des normalen Sulfates mit dem Carbonat erhält und welche gummiartige Massen bilden.

Berylliumnitrat, $Be(NO_3)_2 + 3 H_2O$, krystallisirt nur schwierig, ist sehr zerfliesslich und leicht löslich in Alkohol. Erwärmt man es 20 Stunden auf dem Wasserbade, so bleibt ein dicker, in Wasser löslicher Rückstand von $Be(OH)NO_3 + H_2O$.

Phosphate des Berylliums. Versetzt man die Lösung des Nitrates mit phosphorsaurem Natron, so erhält man einen weissen, amorphen Niederschlag von $HBePO_4 + 3 H_2O$, der bei 100° 2 Mol. Wasser verliert. Löst man das Salz in möglichst wenig Phosphorsäure und setzt Alkohol hinzu, so erhält man einen zähen Niederschlag, der ein Gemisch des obigen Salzes mit dem zweifachsauren Phosphat, $H_4Be(PO_4)_2$, ist, welches letztere in Wasser löslich ist.

Wenn man Natriumphosphat zu einer Lösung von Berylliumnitrat und Salmiak setzt, so scheidet sich ein körnig krystallinischer Niederschlag von $(NH_4)_2Na_2Be(PO_4)_2 + 7 H_2O$ aus.

Carbonate des Berylliums. Das normale Carbonat, $BeCO_3 + 4 H_2O$, entsteht, wenn man Kohlendioxyd längere Zeit durch das in Wasser aufgeschwemmte, basische Carbonat leitet, und die Lösung über Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd verdunsten lässt. Es bildet Krystalle, die sich leicht unter Verlust von Kohlendioxyd zersetzen. Fällt man die Lösung eines Berylliumsalzes mit einem kohlensauren Alkali oder kocht man die Lösung des Oxydes in Ammoniumcarbonat, so erhält man das basische Carbonat,

$$HO.BeO.CO.OBe.OBe.OH + 4 H_2O,$$

als weissen Niederschlag.

Erkennung und Bestimmung des Berylliums.

(145) Die Salze dieses Metalles ertheilen Bunsen's Gasflamme keine Färbung. Ihr Funkenspectrum enthält zwei charakteristische blaue Linien, deren Wellenlänge 4572 und 4488 ist (Kirchhoff, Thalén). Diese Linien sind nicht sichtbar, wenn man Berylliumchlorid durch den elektrischen Flammenbogen verflüchtigt (Bunsen).

Das Beryllium lässt sich leicht von allen anderen Metallen trennen, da sein Oxyd in fixen Alkalien löslich und in Ammoniak unlöslich ist.

In der Analyse erhält man es zusammen mit Thonerde, von welcher man es durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak trennt. Um Beryllium quantitativ zu bestimmen und von Aluminiumoxyd und Eisenoxyd zu trennen, eignet sich gut die oben angegebene Methode von Joy. Das erhaltene basische Carbonat oder Hydroxyd wird durch Glühen in das Oxyd verwandelt, welches gewogen wird.

Das Atomgewicht des Berylliums wurde von Awdejew, Weeren und Klatzko durch Analyse des Sulfates zu 9,2 bis 9,4 ermittelt, während Nilson und Pettersson, welche ein sehr sorgfältig gereinigtes Salz anwandten, als Mittel aus vier sehr gut stimmenden Versuchen die Zahl 9,08 erhielten [1]).

G. Krüss und H. Morath [2]) führten Berylliumsulfat, $BeSO_4 + 4H_2O$, durch heftiges Glühen in Beryllerde über und berechneten hieraus das Atomgewicht des Berylliums zu 9,05 (O = 16) oder 9,028 (O = 15,96).

Zink *).

Zn = 65,1.

Volumgewicht des Dampfes = 65,1.

Geschichtliches.

(146) Das Zink gehört unter die verhältnissmässig erst spät bekannt gewordenen Metalle industrieller Bedeutung, obschon es heute, sowohl für sich wie als Bestandtheil technisch wie künstlerisch werthvoller Legirungen eine hohe Stellung einnimmt.

Eine Legirung von Zink und Kupfer, das Messing, war schon den Alten bekannt; Aristoteles erwähnt es unter dem Namen Mossinöcisches Erz, welches sehr glänzend und hell sei, nicht, weil dem Kupfer Zinn zugesetzt, sondern eine dort vorkommende Erde damit zusammengeschmolzen werde. In einer Münze des Kaisers Trajan, welche 110 n. Chr. in Karien geprägt wurde, fand Tookey:

Kupfer	77,59
Zink	20,70
Zinn	0,39
Eisen	0,27
	98,95

Dennoch sind unter den weiter bekannt gewordenen alten Legirungen die eigentlichen Zinkbronzen der Gelbkupferlegirungen seltener als andere Legirungen des Kupfers.

Die erdige Substanz, mit der man damals das Kupfer gelb färbte, nennt Dioskorides *καδμεία* und Plinius *cadmia* und mit demselben

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1451. — [2]) Ibid. 23, 2552.

*) Die metallurgische Gewinnung des Zinks ist von Herrn Prof. Dr. Dürre bearbeitet. Cl.

Worte wurde auch das bei der Eisen- und Blei-, seltener bei der Messingdarstellung selbst gewonnene Zinkoxyd oder der sogenannte Ofenbruch (*cadmia fornacum*) bezeichnet. Wie schon erwähnt ist, kannten auch die ältesten Alchemisten diese Gelbfärbung des Kupfers; in den lateinischen Uebersetzungen ihrer Schriften wird der erforderliche Zusatz mit *tutia* bezeichnet. Agricola betrachtete das Messing als ein Gemisch von Kupfer und Galmei und sagt: „*Sunt qui in cadmiae fossilis locum cadmiam fornacum substituunt.*"

Das Wort Zink findet sich zuerst bei Basilius Valentinus; aber wie es scheint, bezeichnete er damit ein Erz; als ein besonderes Metall für sich wird es von Paracelsus erwähnt: „Also ist noch ein Metall als der Zinken, derselbig ist unbekandt in der Gemeine und ist dermassen ein Metall einer sonderlichen Art." Aus welchem Material damals Zink dargestellt wurde, ist von ihm nicht angegeben, und wenn bei Schriftstellern des 16. Jahrhunderts das Wort sich findet, bedeutet es gewöhnlich ein Zinkerz, während andere, welche ein Metall darunter verstehen, es mit Antimon oder Wismuth verwechseln.

Zuerst wurde das Zink von Libavius genau untersucht, ohne zu wissen, dass er das Metall des Galmeis unter den Händen hatte; er berichtet, dass es in Ostindien eine besondere Art von Zinn gebe, welche Calaëm genannt werde, und von der ihm einige Freunde in Holland etwas gegeben hätten. Er beschreibt seine Eigenschaften sehr genau, besonders dass es beim Erhitzen an der Luft verbrennt und sich dabei ein leichtes, flockiges Oxyd, die Pompholyx, bilde.

Die Unsicherheit über die Beziehungen des Galmeis zum Zink und über die Eigenthümlichkeit und die Eigenschaften des letzteren Metalles dauerte im 17. Jahrhundert fort. Glauber sagt zwar, der Galmei sei das Erz des Zinks, das Boyle auch Spelter nennt, welches Wort in England noch gebräuchlich und aus Spiauter, dem ostindischen Namen des Metalles, abgeleitet ist. Alte Aachener Metallarbeiter sprechen heute noch den Namen: Spialter aus und bezeichnen das Zink nicht anders. Dass Messing eine Legirung sei, wurde zuerst von Kunkel am Ende des 17. Jahrhunderts behauptet; er sagt in seinem „Laboratorium": „Ich habe auch vor diesem in meinen Anmerkungen angeführt, wie der Galmei seinen *mercurialischen* (metallischen) Theil in das Kupfer fahren liesse, und es zu Messing machte. Denn du wirst ja nimmer glauben, dass es als ein *sal* das Kupfer *tingire*; als eine *terra* kann es auch nicht hineingehen, massen sonst das Kupfer sehr ungeschmeidig werden, auch nicht färben würde." Stahl sprach sich dann ebenfalls dafür aus, dass der Galmei das Kupfer nur zu Messing machen könne, indem sich aus ihm erst Zink bilde.

Nach englischen Angaben wurde dieses Metall zuerst in England im Grossen gewonnen; nach Bischof Watson wurden die Zinkwerke von Bristol 1743 errichtet; derselbe besuchte sie 1766 und beschrieb den Process, welcher streng geheim gehalten wurde, viele Jahre

später[1]). Auf dem Continent wurde das Zink fast gleichzeitig in Oberschlesien durch Ruhberg, in Belgien durch den Abbé Dony, zu Lüttich aus dem Ofengalmei und später aus dem natürlichen Galmei isolirt. Ruhberg soll das erste metallische Zink in der Fürstlich Pless'schen Glashütte (Schlesien) in der Neujahrsnacht 1800 erhalten haben.

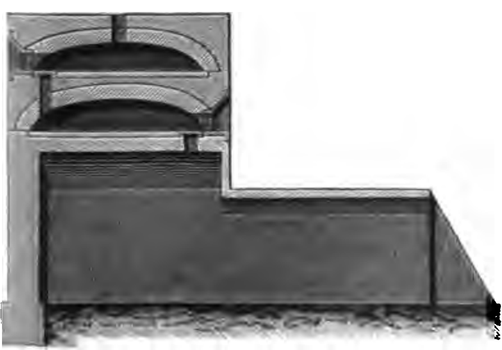
Die Errichtung von Zinkhütten erfolgte später, in oder bei Lüttich 1807, in Oberschlesien 1802.

Das Zink soll gediegen in Australien in kleinen Mengen auftreten, doch ist das Vorkommen ohne Belang. In vererzter Form tritt es als Galmei oder Zinkspath, $ZnCO_3$, auf, welcher sich bei Altenberg in der Nähe von Aachen, in Wiesloch (Westfalen), in Belgien, Spanien, Sibirien, Nordamerika und verschiedenen Orten in Grossbritannien findet, als Kieselzinkerz oder Kieselgalmei, $Zn_2SiO_4 + H_2O$, und Willemit, Zn_2SiO_4, die oft mit Zinkspath vorkommen, namentlich aber als Zinkblende, ZnS, welche sich zusammen mit Bleiglanz, Flussspath u. s. w. in England, im Harz, in Sachsen, Böhmen, Nordamerika u. s. w. findet. Andere zinkhaltige Mineralien sind Franklinit, $(ZnFe)O + Fe_2O_3$, Rothzinkerz, ein unreines Zinkoxyd, das wechselnde Mengen von Manganoxyd enthält, Zinkblüthe, $ZnCO_3 + 2\,Zn(OH)_2$, Messingblüthe, $2\,CuCO_3 + 3\,Zn(OH)_2$, Zinkvitriol, $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, Zinkspinell oder Gahnit, $ZnO + Al_2O_3$ u. s. w.

Zink kommt auch in der Asche des gelben Veilchens, *Viola calaminaria*, vor, das in Rheinpreussen und an anderen Orten auf zinkhaltigem Boden wächst.

(147) Während in früherer Zeit der Galmei fast ausschliesslich zur Gewinnung des Zinks benutzt wurde, auch das Kieselzinkerz, das gewöhnlich mit Galmei zusammen vorkommt, bildet jetzt wohl die Zinkblende das Hauptrohmaterial für die Zinkgewinnung, nur in Amerika wendet man auch den Franklinit, Willemit und das Rothzinkerz an. Alle Erze wurden schon früher erst geröstet, um Kohlendioxyd und Wasser zu entfernen; bei der Zinkblende bildet die Röstarbeit einen noch wichtigeren Theil des Gesammtverfahrens, weil sich daran Schwefelsäuregewinnung im grösseren

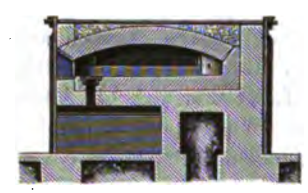
Fig. 73.



[1]) Percy, Metallurgie 1, 477.

Maasse vielfach anknüpft. Bei der Röstung der Blende erscheint besondere Vorsicht nöthig, um die Bildung von Zinksulfat möglichst zu vermeiden, da dieses nur bei einer sehr hohen Temperatur zersetzt wird und bei dem folgenden Reductionsprocess wieder in Zinksulfid übergeführt und so verloren gehen würde. Bestimmte Beimengungen der Erze begünstigen diesen Schwefelrückhalt, weshalb man durch passende Mengung verschiedener Erze ein für den Verlauf der Röstung vortheilhaftes Gemenge zusammenstellt.

Fig. 74.

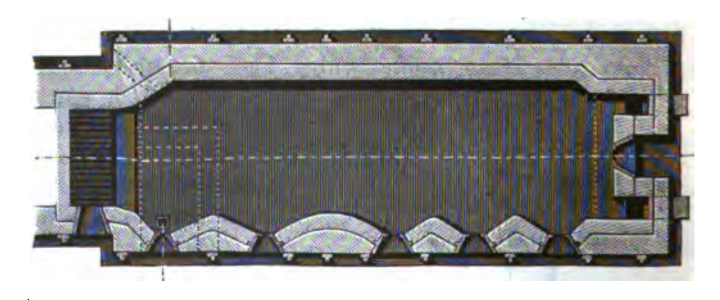


Das Bestreben, den Schwefelgehalt der Blende nutzbar zu machen und dadurch auch gleichzeitig die Schädigung der Umgebungen thunlichst einzuschränken, führte nach und nach zum Aufgeben der gewöhnlichen, den Galmeiröstöfen nachgebildeten Fort-

Fig. 75.



Fig. 76.



schaufelungsöfen (Fig. 74, 75 u. 76), welche dagegen bei anderen Verwerthungen der Blenderöstgase, z. B. zur Alaunfabrikation aus Schwefel- und Laugenrückständen, noch heute angewandt werden (Ampsin, a. a. O. im Lütticher Becken). Der Betrieb ist einfach; die Blende wandert von dem Einsturzpunkt an über einen oder auch zwei Herde dem Feuer entgegen, bewegt sich nach und nach in dem heisseren Theile des Ofens vorwärts, bis der erreichbare Grad der Entschwefelung eingetreten und sie gezogen werden kann. Später wurden eine Reihe von verschiedenen Plattenöfen eingeführt, unter denen der von Hasenclever und Helbig wohl der bekannteste war, aber auch den jetzigen sogenannten

Rhenania-Oefen weichen musste, welche die Blende in mit Feuer umgebenen Muffeln rösten und theils von Hand, theils (in Amerika) durch Maschinenwerke voran bewegen [1]).

Auch die in Amerika verhütteten Gemenge von Willemit, Franklinit und Rothzinkerz der Gruben zu Franklin (N.-J.) werden theilweise geröstet, doch nur zum Magnetischmachen des mitverwachsenen Magneteisens, das dann durch magnetische Aufbereitung grösstentheils beseitigt wird.

Die Reduction der Zinkerze geschah in England früher allgemein durch einen Process, welcher Destillation *per descensum* genannt wird. Der dazu benutzte Ofen, Fig. 79 (a. f. S.), war wie ein Glasofen con-

Fig. 77.

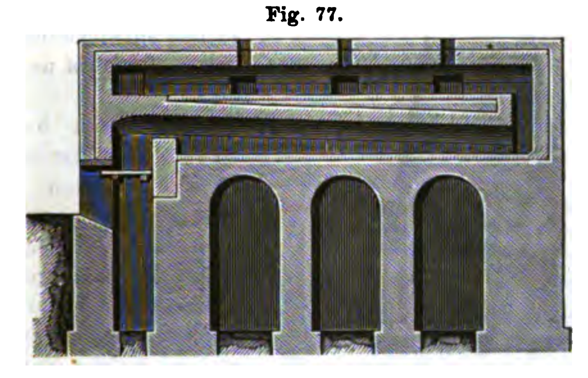
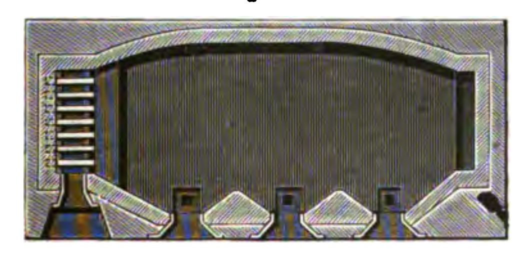


Fig. 78.

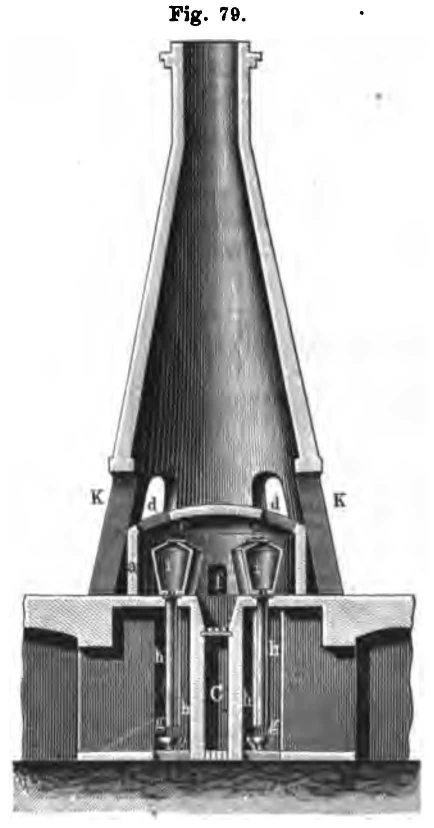


struirt, und in demselben wurden Tiegel aufgestellt, welche mit einem Gemisch von Kohle und geröstetem Galmei beschickt und mit einem Deckel verschlossen sind, den man mit Thon ankittete. Der Boden derselben war durchbohrt und diese Oeffnung mit einem Holzpflock verschlossen, welcher bald verkohlte und so den Zinkdämpfen den Durchgang gestattete, aber verhinderte, dass Kohlentheile oder Erz durchfielen. Die Metalldämpfe verdichteten sich in eisernen Röhren, die an die untere Oeffnung befestigt waren, und das geschmolzene Metall tropfte in darunter gestellte Gefässe von Eisenblech. Neben diesen angeblich

[1]) Der Ofen ist Eigenthum der von Hasenclever geleiteten chemischen Fabrik Rhenania (Aachen) und sind Zeichnungen daselbst zu erhalten.

noch vereinzelt in Anwendung stehenden Verfahren haben sich auf dem Continent zwei verschiedene Methoden unabhängig von einander ausgebildet, welche den Reductions- und Destillationsprocess der gerösteten Erze weit wirkungsvoller durchführen und auch in England sich sehr verbreitet haben.

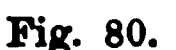
Fig. 79.

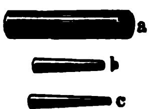


Man unterscheidet den vom Lütticher Becken ausgegangenen **belgischen** und den aus den **Ruhberg'schen** Versuchen entwickelten **schlesischen Process und Ofen.**

(148) Beim **belgischen Process** benutzt man röhrenförmige Retorten aus feuerfestem Thon, ursprünglich kreisrund im Querschnitt, später um das Durchsetzen in erweichtem Zustande etwas zu hemmen, etwas oval gestaltet, welche mit dem Gemisch von Kohle und geröstetem Erz gefüllt werden. Jede derselben ist etwa 1 m lang und hat einen inneren Durchmesser von ungefähr 0,2 m, Fig. 80*a*. In das offene Ende wird eine conische, etwa 0,24 m lange Thonröhre *b* geschoben, die mit Thon angekittet wird und auf welche ein aus Eisenblech gefertigter Kegel *c* passt, dessen kleinere Oeffnung einen Durchmesser von etwa 2,5 m hat. Diese Retorten oder Tiegel (creusets) werden in einem schrankartigen Ofenraum, der von unten her durch einen einfachen Planrost, oder auch durch Gasfeuerungssysteme der verschiedensten Art befeuert wird, in der weiter unten gezeichneten Weise angeordnet. Die Retorten und die eingesteckten conischen, am grösseren Ende etwas ausgebauchten Vorlagen bilden einen Winkel, an dessen Scheitel sich das flüssige Zink ansammeln kann, weshalb diese Stelle bereits ausserhalb der Feueranlage, wenn auch noch in der Nähe des Innenraumes, liegen muss. Zur besseren Condensation des sich stets bildenden Rauches werden noch kammerartige Recipienten (ballons) vielfach aufgesteckt, welche besser wirken, wie die

Fig. 80.





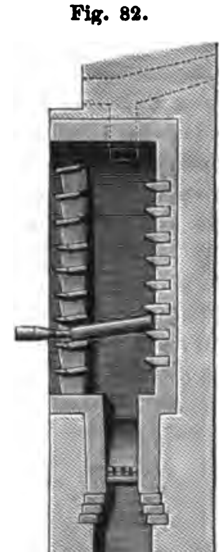
vorher erwähnten Blechkegel allein. Die Praxis der einzelnen Werke ist darin verschieden und richtet sich nach dem Verhalten der Erze bei der Reduction und anderen Umständen.

Die Ofenräume sind meist zu Blöcken vereinigt, indem zwei Paare mit dem Rücken an einander stossen und gemeinsame Kammern haben können, wie es die Zeichnungen (Fig. 81 und 82) eines älteren Lütticher Ofens angeben. Höhe und Breite der einzelnen Heizräume wechseln auch mit der Beschaffenheit der verfügbaren Kohlen und mit der gewählten Feuerungsanlage, da der Brennstoffverbrauch einen Hauptausgabeposten der Zinköfen bildet und man denselben fortdauernd einzuschränken sucht. Die Retorten, von welchen jeder Ofenraum eine grössere Anzahl enthält, werden mit einem Gemisch von 2 Thln.

Fig. 81.



Fig. 82.



des gerösteten und gepulverten Erzes und 1 Thl. Kohle gefüllt. Selbstverständlich erfordern reichere Gemenge mehr Reductionskohle, als welche die nicht backenden Anthracite sehr gesucht sind, z. B. die des Wurmreviers bei Aachen. Wenn die Temperatur genügend hoch ist, fängt die Reduction an, Kohlenmonoxyd entweicht und brennt an der Oeffnung der Röhren mit blauer Flamme. Sobald eine glänzende Verbrennung und weissliche Flamme anzeigt, dass Metalldämpfe entweichen, steckt man die Eisenkegel auf und nach etwa zwei Stunden nimmt man sie weg und klopft das darin enthaltene Oxyd, welches zu der nächsten Operation verwendet wird, heraus, falls es nicht an andere Industrien, z. B. zur Fabrikation von Zinkfarben, abgegeben werden kann. Unter die Oeffnung der Thonröhre *b* wird dann ein mit einem Schnabel zum Aufhängen an einer Querstange vor der Ofenbrust

versehener grosser Giesslöffel gehalten und das flüssige Metall, welches sich in der Kniebeuge von Röhre und Vorlage angesammelt hatte, herausgekrückt; dasselbe wird sofort in flache, kurze Barren gegossen, welche je nach Bestimmung und Gewohnheit 10 bis 15 kg wiegen. Die Eisenröhre wird dann wieder aufgesteckt und nach je weiteren zwei Stunden dieselbe Operation wiederholt, bis nach ungefähr 11 Stunden die Destillation beendigt ist und die Retorten aufs Neue gefüllt werden müssen.

Beim schlesischen Process und Ofen, welcher in Deutschland und in modificirter Gestalt auch anderwärts vielfach in Gebrauch ist, benutzt man zur Destillation des Zinks kofferförmige, hinten geschlossene, geräumige Gefässe, sogenannte Muffeln, von denen 20 bis 30 in einem flachen Gewölbeofen, liegen, und welche 1500 bis 2000 kg mit Reductionsmitteln gemischtes Erz enthalten. Die Dämpfe gingen ursprünglich durch ein knieförmig gebogenes Rohr mit Verschluss im Knie, aus welchem Rohr, der Vorlage, das verdichtete Metall herabtröpfelte und sich in einer offenen Nische darunter in Form aufgetropfter Stalagmiten, unter grossen Metallverlusten, durch Verdampfen und Verbrennen, condensirte. Diese „Zinkmänner" mussten erst in einem eisernen Kessel, der gewöhnlich in einer Ecke des Ofens angebracht war, umgeschmolzen und zu Handelsplatten gegossen werden, ein Verfahren, das natürlich die stärkere Aufnahme von Eisen und damit eine Qualitätsverringerung zur Folge hatte. Eine unter der abnehmbaren Vorlage befindliche, mit Thonplatten verschlossene Oeffnung der Muffel diente dazu, die Charge einzuführen und die Rückstände nach beendigter Operation herauszuziehen. Die neue Charge wurde dann durch die Oeffnung im Knie der Vorlage, nach Wegnahme der auflutirten Thonplatte, in gewöhnlicher Weise mit halbcylindrischer Schaufel aufgegeben.

Diese älteren schlesischen Oefen wurden nach ihrer Einführung in rheinischen und belgischen Hütten zunächst dahin modificirt, dass man die höchst primitive Condensation des Metalles beseitigte und durch bessere Gestaltung der Vorlage eine Gewinnung des Metalles im flüssigen Zustande und damit die Möglichkeit herbeizuführen suchte, dasselbe direct in verkäufliche Platten zu verwandeln.

Die in die obere Hälfte der Muffelöffnung eingekittete Vorlage ist ein rundlich viereckiges Rohr mit Ausbauchung oder Sumpf nach unten, in dem sich das Zink ansammelt und aus dem es nach Wegnahme der Allonge und des Ballons ebenso ausgekellt wird, wie bei den belgischen Oefen. Die Fig. 83 u. 84 zeigen Längs- und Querschnitte eines solchen veränderten schlesischen Ofens, wie sie lange Jahre im Gebrauch gewesen sind. In neuerer Zeit hat man beim schlesischen Verfahren auch Siemens'sche Regenerativöfen angewendet, und benutzte später auch Oefen, welche unten schlesische Muffeln und oben belgische Röhren enthielten.

In allerletzter Zeit scheint die indirecte Gasfeuerung, ohne Regeneratoren und Umschaltung, bei der Befeuerung der Zinköfen Platz zu greifen und gleichzeitig eine Verschmelzung beider Ofensysteme da-

Fig. 83.

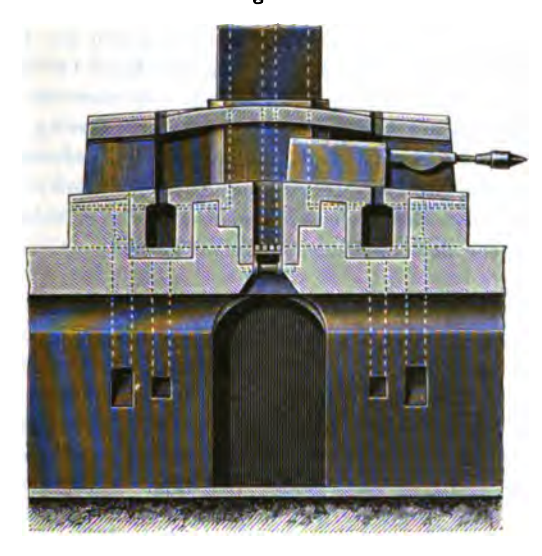
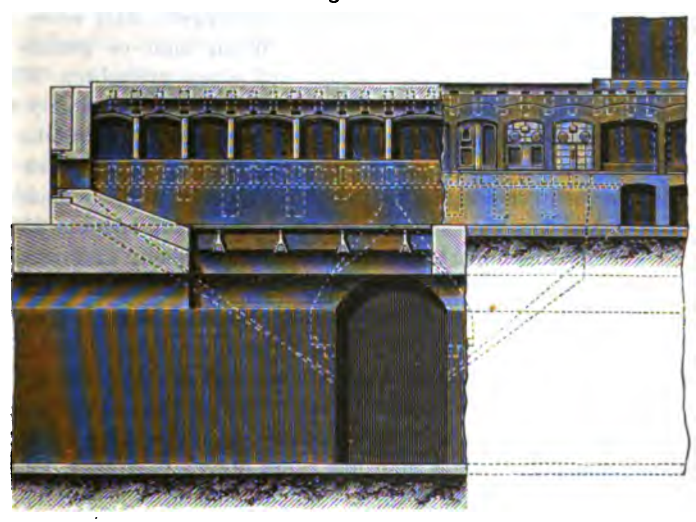


Fig. 84.



hin, dass nunmehr in einem Ofenraume drei Reihen ovaler Muffeln, von 220 bis 330 mm Durchmesser etwa, über einander angeordnet sind und somit das Mittel zwischen den sehr grossen schlesischen und den

kleinen belgischen ursprünglichen Destillationsgefässen gewissermaassen bilden.

Der Brennstoffverbrauch, sowie die hohen Verluste, die Kostspieligkeit der Gefässe, die hohen Löhne etc. haben in neuester Zeit die Blicke auf die elektrolytische Zinkgewinnung gerichtet und eine Menge von Vorschlägen gezeitigt, unter denen die von Luckow (erloschenes Reichspatent Nr. 14256 vom 20. April 1880), Létrange (Pat. Nr. 21775 vom 8. Juli 1881) u. A. zur versuchsweisen, aber einstweilen ökonomisch erfolglos gebliebenen Ausführung gelangt sind. Die von Létrange in Chicago ausgestellten Producte (Zink und Messing) sprechen für die technische Ausführbarkeit, doch musste Létrange bald den Betrieb einstellen, wie auch Versuchsanstalten an anderen Orten ihr Ziel noch nicht erreicht haben.

(149) Das käufliche Zink ist selten ganz rein und enthält fast immer Blei, Eisen und Kohle, häufig Schwefel und Cadmium und auch oft kleine Mengen von Arsen und Antimon und andere Metalle. Chemisch reines Zink erkennt man leicht daran, dass es von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen wird; setzt man aber etwas Platinchlorid zu, so tritt lebhafte Wasserstoffentwickelung ein, indem sich Platin auf dem Zink ausscheidet und damit eine galvanische Kette bildet.

Das Zink hat eine bläulichweisse Farbe, schmilzt bei 433° (Person), siedet bei 1040° (Deville und Troost) und giebt einen Dampf, welcher das specif. Gew. 2,36 hat, woraus hervorgeht, dass seine Molecüle aus einzelnen Atomen bestehen[1]). Wenn man es gerade zum Schmelzen, aber nicht stärker erhitzt auf einen schlechten Wärmeleiter ausgiesst, und das flüssige von dem erstarrten abgiesst, so erhält man es in hexagonalen Prismen oder Pyramiden. Das käufliche Zink hat einen krystallinischen, grossblätterigen Bruch, ist ziemlich hart, lässt sich nur schwer feilen, aber leicht mit dem Hammer zerschlagen. Sein specifisches Gewicht ist 6,9; erhitzt man es auf 100 bis 150°, so wird es geschmeidig und lässt sich zu Plattenwalzen und zu Draht ausziehen[2]): dabei erhöht sich das specifische Gewicht bis zu 7,2. Erhitzt man es stärker, so wird es wieder spröde und lässt sich bei 205° leicht pulvern.

Das Zink findet ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Zinkblech, welches vielfache Verwendung findet und auch als Schiffsbeschlag benutzt wird. Bedeutende Mengen werden für den Kunstguss gebraucht; zum feinen Guss verwendet man das reine Metall und zum gewöhnlichen kann das unreinste dienen. Solche Gegenstände lassen sich leicht galvanisch verkupfern und erlangen bald das Ansehen von

---

[1]) V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 3295. — [2]) Hobson und Sylvester, Gilb. Ann. 24, 104.



Bronze. Ferner benutzt man es zum Entsilbern von Blei, zum Galvanisiren des Eisens, für elektrische Batterien, für verschiedene Legirungen, wie Messing und die Kupfermünzlegirung, die aus 95 Thln. Kupfer, 4 Thln. Zinn und 1 Thl. Zink besteht. Im polirten Zustande reflectirt es das Licht sehr stark und wird deshalb zum Theaterschmuck verwendet.

Der Zinkstaub, welcher sich bei der Destillation des Zinks in reichlicher Menge bildet, ist ein Gemisch von fein vertheiltem Zink mit Zinkoxyd. Derselbe ist ein ausgezeichnetes Reductionsmittel und wird vielfach im Laboratorium benutzt; er findet auch technische Verwendung zur Reduction von Indigoblau und wird als graue Anstrichfarbe für Eisen verwendet. Zu manchen Zwecken ist es nöthig, den Zinkstaub oxydfrei zu haben; dieses erreicht man leicht durch Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure; der Rückstand wird zuerst mit Wasser und dann mit reinem Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Zink und Sauerstoff.

(150) Zinkoxyd, ZnO, findet sich als Mineral, welches Zinkit oder Rothzinkerz genannt wird und 0,7 bis 12 Proc. rothes Manganoxyd beigemischt enthält. Es kommt in rothen oder orangegelben hexagonalen Krystallen oder blätterigen und körnigen Massen besonders in New-Jersey vor. Sublimirtes Zinkoxyd findet sich in Zinköfen und Messingöfen, manchmal in deutlichen Krystallen, welche man auch erhält, wenn man das Nitrat heftig glüht, oder ein Gemisch von Zinkfluorid und Kaliumfluorid zur Rothgluth erhitzt, während, wenn man ein Gemisch von Zinksulfat, Kaliumsulfat und etwas Mangansulfat anwendet, sich Rothzinkerz bildet [1]). Es ist schon oben erwähnt worden, dass der Ofenbruch den Alten bekannt war. Das daneben auftretende fein vertheilte Zinkoxyd (Zinkblumen) wurde Pompholyx genannt; Dioskorides sagt, dass dasselbe sich bilde, wenn man bei der Darstellung von Messing viel Cadmia anwende, und man es auch absichtlich durch blosses Erhitzen dieser Erde mit Kohle darstelle; *πομφόλυξ ἐρίων τολύπαις ἀφομοιοῦται* (die Pompholyx gleicht Büscheln Wolle) sagt er, weshalb es bei den Alchemisten *lana philosophica* genannt wurde. Wegen seiner Aehnlichkeit mit Schneeflocken wurde es auch *nix alba* genannt, woraus die Benennungen „weisses Nichts" und „*nihilum album*" entstanden sind.

Das Zinkoxyd, im Handel Zinkweiss genannt, wird im Grossen dargestellt und als weisse Anstrichfarbe verwendet. Man gewinnt es durch Destillation von Zink in Thonretorten und lässt die brennenden Dämpfe in Kammern treten, durch welche ein Luftzug streicht, und das Oxyd sich in anderen Kammern absetzen. Neuerdings hat man

[1]) Gorgeu, Bull. Soc. Chim. 47, 146.

mit gutem Erfolg versucht, Zinkweiss direct aus den Erzen darzustellen [1]).

Man verwendet z. B. hierzu das bereits erwähnte Franklinit- und Rotherzgemenge von Franklin, N. J., um nach dem Wheterill'schen Verfahren der Lehigh Zink- und Iron-Company zu Bethlehem, Pa., in Newark und in Passaic, N. J., um durch Behandlung mit Anthracit auf Rostmuffelöfen und unter Gebläseanwendung Zinkdämpfe zu entwickeln (die sofort verbrennen) und das reine Zinkweiss durch sorgfältige fractionirte Condensation zu gewinnen [2]).

Die Verbrennung des Zinks lässt sich leicht zeigen, wenn man feine Drehspäne des Metalles in der Flamme erhitzt, welche dann mit blendend bläulichweissem Licht verbrennen und weisse Wolken von Zinkoxyd ausstossen, welches in Flocken niederfällt.

Für pharmaceutische Zwecke stellt man Zinkoxyd dar durch Fällen von Zinksulfat mit Natriumcarbonat und Glühen des so erhaltenen basischen Zinkcarbonates. Der käufliche Zinkvitriol ist gewöhnlich durch Bittersalz verunreinigt; man löst daher, wenn man die reine Verbindung erhalten will, Zink in verdünnter, rectificirter Schwefelsäure auf, behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff oder lässt sie in Berührung mit Zink längere Zeit stehen, um Cadmium, Kupfer u. s. w. zu entfernen. Man versetzt dann die filtrirte Lösung mit etwas alkalischer Lösung von Natriumhypochlorit, um Eisen, Mangan u. s. w. zu fällen, filtrirt wieder und lässt die Lösung in dünnem Strahl in eine kochende Lösung von reinem Natriumcarbonat fliessen. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem Glaskolben oder einer Platinschale gelinde geglüht. Das Zinkoxyd hat das specif. Gew. 5,6, färbt sich beim Erhitzen citronengelb und wird beim Erkalten wieder weiss. Vor dem Gasgebläse leuchtet es mit blendend weissem Licht und phosphorescirt darauf noch längere Zeit im Dunkeln.

Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man Kali oder Natron zu der Lösung eines Zinksalzes setzt; es ist sehr leicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich und hierauf beruht es, dass Zink sich in Alkalien unter Entwickelung von Wasserstoff löst, namentlich schnell bei Gegenwart von Eisen.

Lässt man Zink unter Ammoniak in Berührung mit Eisen oder Kupfer, so scheidet sich Zinkhydroxyd in wasserhellen, rhombischen Säulen aus (Runge). Wenn man eine gesättigte Lösung des Hydroxydes in Natronlauge stehen lässt, so krystallisiren reguläre Octaëder $Zn(OH)_2 + H_2O$ (Bödeker).

---

[1]) Ber. Entw. chem. Ind. 1, 919. — [2]) Dürre in Zeitschr. d. Vereins deutch. Ing. 1893/94.



Salze des Zinks.

(151) Dieselben sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist; die löslichen normalen Salze röthen Lackmus, schmecken widrig metallisch und herbe und wirken giftig und brechenerregend.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$. Glauber lehrt in seinen *furnis novis philosophicis* 1648 ein *oleum lapidis calaminaris* durch Digestion von Galmei mit Salzsäure und Erhitzen der Lösung zu bereiten; es bleibe dann „ein dickes *oleum*, so fett anzugreifen als Baumöhl, auch nicht sonderlich corrosivisch, denn der *spiritus salis* hat sich an dem Galmei matt gefressen und also seine Schärfe dadurch verloren. Dieses *oleum* muss vor der Luft wohl verwahrt werden, sonsten es in wenig Tagen viel Luft an sich zeucht, und zu Wasser wird". Hellot stellte 1735 „Zinkbutter" durch Destillation von Zinkblumen (Zinkoxyd) mit Salmiak dar, und dasselbe Präparat erhielt Pott 1741, als er Zink mit Quecksilbersublimat destillirte. Gallisch beobachtete 1782, dass Zink in dephlogistisirter Salzsäure (Chlor) zerfliesst und Westrumb fand 1790, dass dieses bei fein vertheiltem Zink unter Feuererscheinung stattfindet.

Diese kurze historische Skizze zeigt, wie man das wasserfreie Chlorid erhalten kann; dasselbe bildet sich auch durch Destillation eines Gemisches von wasserfreiem Zinksulfat und Calciumchlorid (Persoz). Es ist eine weisse oder gewöhnlich weissgraue Masse, die wachsweich ist, das specif. Gew. 2,75 hat, bei 262° schmilzt, bei 676 bis 683° siedet und einen Dampf giebt, welcher das specif. Gew. 4,61 hat[1]) und sich beim Erkalten in weissen Nadeln verdichtet.

Es ist sehr zerfliesslich und auch in Alkohol löslich. Dampft man die Lösung von Zink oder Zinkoxyd in Salzsäure bis zur Syrupdicke ein, so entweicht etwas Salzsäure; setzt man nun etwas concentrirte Säure zu, so scheiden sich beim Erkalten kleine, sehr zierliche Octaëder, $ZnCl_2 + H_2O$, aus. Das Zinkchlorid wird in der Chirurgie als Aetzmittel benutzt und findet auch im Laboratorium Verwendung, namentlich wegen seiner Eigenschaft, vielen organischen Körpern die Elemente des Wassers zu entziehen. Erwärmt man es z. B. mit starkem Alkohol, so entsteht Aether:

$$2\,C_2H_5OH = C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O.$$

Ferner dient es, wie das Magnesiumchlorid, zum Beschweren baumwollener Gewebe. Beim Abdampfen der Lösung geht es unter Entweichen von Salzsäure in basisches Salz über, welches auch durch Kochen seiner Lösung mit Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd entsteht; aus den so erhaltenen Lösungen fällt Wasser basische Chloride von wechselnder

---

[1]) C. und V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1195.

Zusammensetzung, welche Gemische von Zn(OH)Cl und Zn(OH) sind. Kocht man eine Lösung vom specif. Gew. 1,70 mit überschüssigem Oxyd, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Seide auflöst und die man daher benutzt, um in der Analyse diese Faser von Wolle und Pflanzenfasern zu trennen, welche sich nur in der concentrirten Lösung des normalen Chlorides lösen, weshalb man die letztere nicht durch Papier filtriren kann.

Wie Magnesiumchlorid vereinigt sich auch Zinkchlorid mit anderen Chloriden zu Doppelsalzen.

Verbindungen des Zinkchlorides mit Ammoniak. Wenn man Zinkchlorid unter Abkühlung in concentrirtem Ammoniak löst und dann Ammoniakgas einleitet, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von $ZnCl_2, 5NH_3 + H_2O$, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in Octaëdern auskrystallisirt[1]). Leitet man aber Ammoniak in eine heisse, concentrirte Zinkchloridlösung, so erhält man beim Erkalten Blättchen von $ZnCl_2, 4NH_3 + H_2O$, die sich beim Erhitzen auf 150° in Zinkammoniumdichlorid, $N_2H_6ZnCl_2$, verwandeln, welches sich auch häufig zunächst bildet, und beim Erkalten der Lösung in rhombischen Blättchen auskrystallisirt[2]). Dasselbe scheidet sich auch manchmal in schönen rhombischen, glänzenden Krystallen in den Elementen von Leclanché aus[3]), die aus Zink und Kohle bestehen, welche neben Braunsteinstückchen in eine concentrirte Salmiaklösung eingebettet sind, wobei sich Zinkhydroxyd bildet, welches auf den Salmiak einwirkt, weshalb man dieselben Krystalle erhält, wenn man das frisch gefällte Oxyd in heisse Salmiaklösung einträgt und die Flüssigkeit concentrirt[4]).

W. Kwasnik erhielt das Zinkammoniumchlorid durch Einleiten von Ammoniakgas in eine concentrirte, alkoholische Zinkchloridlösung, bis zur vollständigen Sättigung. Das Salz scheidet sich als mikrokrystallinischer Niederschlag aus.

Natriumzinkate. Durch Lösen von Zinkoxyd in concentrirter, wässeriger Natronlauge können verschiedene Salze erhalten werden:

$$Zn_3O_6Na_4H_2 . 17H_2O \quad \text{und} \quad (ZnO_2 . NaH)_2 . 7H_2O.$$

Durch Wasser oder Alkohol zerfallen dieselben in Zinkoxyd und Aetznatron (Comey und Jackson).

Erdalkalizinkate. Fügt man eine gesättigte, ammoniakalische Zinkoxydlösung zu einem grossen Quantum Kalkwasser, und löst den entstandenen Niederschlag in Ammoniak, so scheiden sich, unter einer Glasglocke mit Schwefelsäure, kleine, rautenförmige, lichtbrechende Blätter aus, mit Diamantglanz. Die Verbindung, welche durch Aus-

---

1) Divers, Chem. News 18, 13. — 2) Marignac, Ann. des mines (5) 12, 1. — 3) Priwoznik, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 612. — 4) Thoms, ibid. 20, 743.



waschen mit ausgekochtem, destillirtem Wasser von der Mutterlauge getrennt wird, ist bei höherer Temperatur (125°) noch beständig, wird indess durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $Zn_2CaH_2O_4 + 4H_2O$ oder

$$\begin{array}{l} Zn\langle^{OH}_{O} \\ \quad\quad > \overset{\prime\prime}{M} + nH_2O. \\ Zn\langle^{O}_{OH} \end{array}$$

Erhitzt man die Verbindung zum Schmelzen, so bleibt Zinkchloridammoniak oder Chlorzinkammoniumchlorid, $N(ZnCl)NH_3Cl$, als gelbe, gummiähnliche Masse zurück, die sich auch beim Erwärmen von Zinkchlorid in Ammoniakgas bildet (Persoz), und welche unzersetzt flüchtig ist [1]). Man benutzt die Verbindung in der organischen Chemie [2]).

Zinkbromid, $ZnBr_2$, bildet sich, wenn man Bromdampf auf Zink bei Rothgluth einwirken lässt; es ist dem Chlorid sehr ähnlich und sublimirt bei hoher Temperatur in weissen Nadeln.

Zinkjodid, ZnJ_2. Zink und Jod vereinigen sich leicht beim Erhitzen zu einer farblosen, leicht schmelzbaren Masse, welche in vierseitigen Nadeln sublimirt. Die wässerige Lösung erhält man durch Erwärmen von Zink und Jod mit Wasser; beim Abdampfen scheidet sich die wasserfreie Verbindung in regulären Octaëdern aus, welche, der Luft ausgesetzt, zuerst Wasser und dann Sauerstoff aufnehmen und unter Abscheidung von Jod zerfliessen.

Das Bromid und Jodid des Zinks bilden ebenfalls basische Salze, welche in ähnlicher Weise wie die basischen Chloride entstehen.

Zinkfluorid, ZnF_2, ist schwer in Wasser, leichter in Flusssäure löslich und krystallisirt beim Verdampfen in kleinen rhombischen Pyramiden. Mit Kaliumfluorid und Aluminiumfluorid bildet es krystallinische Doppelsalze.

Nach Poulenc [3]) entsteht die Verbindung durch Einwirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf Zink bei Rothgluth, oder auf geschmolzenes Zinkchlorid in Form durchsichtiger Nadeln vom specif. Gew. 4,84.

(152) Zinksulfat, $ZnSO_4$. Dieses Salz, welches auch unter dem Namen weisser Vitriol bekannt ist, wird von Basilius Valentinus in dem ersten Buche seines letzten Testamentes, wie folgt, erwähnt: „Man sehe die ▽ (Wasser) zu Goslar an, wie einen schönen weissen und rothen Vitriol findet man daselbst." Als Vitriole wurden damals alle glasglänzenden, aus einem Metall stammenden Salze bezeichnet,

[1]) Kane, Ann. chim. phys. 72, 296. — [2]) Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallcarbonaten vergl. Goldschmidt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 129. — [3]) Compt. rend. 1893, p. 116.

wie man noch heute das Eisensulfat grünen, und das Kupfersulfat blauen Vitriol nennt [1]).

Der weisse Vitriol, auch Galizenstein genannt, wurde in Goslar im 16. Jahrhundert zuerst in grösserer Menge durch Auslaugen gerösteter Erze gewonnen; seine Bestandtheile blieben so lange unbekannt, dass noch N. Lemery 1675 sagt: „*le vitriol blanc est le plus depuré de substance metallique.*" Man erkannte zwar bald, dass er durch Lösen von Galmei in Schwefelsäure entsteht; aber da dieses Erz stets Eisen enthält, erhielt man ihn mit Eisenvitriol gemischt, und zur Verwirrung trug ausserdem noch bei, dass das letztere Salz, sowie auch der Kupfervitriol, beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und weiss werden. 1735 erwähnt Neumann, dass die Basis des weissen Vitriols Zink oder Galmei sei; dieses wurde von Hellot bestätigt, indem er das Salz durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure darstellte, und zu derselben Zeit zeigte Brandt, dass der weisse Vitriol Zink enthält, dadurch, dass er das calcinirte Salz mit Kohle und Kupfer schmolz und Messing erhielt.

Zinksulfat kommt öfters in Zinkminen vor, wo es durch Oxydation des Sulfides entstanden ist, man gewinnt das Salz im Grossen durch Rösten blendehaltiger Erze, Auslaugen und Eindampfen bis zur Krystallisation; aus der concentrirten Lösung schiessen beim Erkalten rhombische, mit Bittersalz isomorphe Krystalle, $ZnSO_4 + 7H_2O$, an, Fig. 85 und 86, welche leicht in ihrem Krystallwasser schmelzen. Durch Umrühren der Schmelze, bis sie anfängt zu erstarren, und Pressen der Masse in Formen erhält der im Handel vorkommende Zinkvitriol das Aussehen des Hutzuckers. Sein specifisches Gewicht ist 1,95; es verwittert etwas an der Luft, giebt bei 100° 6 Mol. Wasser ab und verliert das letzte oder das Constitutionswasser bei gelinder Glühhitze; das wasserfreie Salz ist eine zerreibliche Masse von 3,4 specif. Gew. Erhitzt man es stärker, so entweichen Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff und ein basisches Salz bleibt zurück, das sich auch beim Kochen von Zinkvitriol mit Zinkoxyd bildet und beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in glänzenden Schuppen niederfällt, welche die Formel haben:

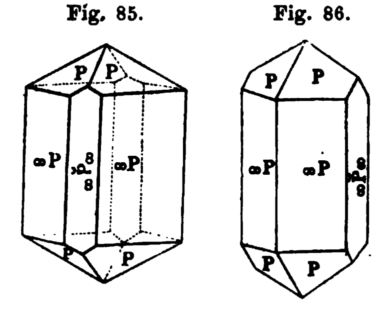


Fig. 85. Fig. 86.

$$SO_2 \begin{matrix} \diagup O-Zn-O-Zn \diagdown \\ \diagdown O-Zn-O-Zn \diagup \end{matrix} O + 2H_2O.$$

[1]) „Atramentum candidum postissimum stiriae figura reperitur Goslariae, translucidum cristalli instar; nec caeruleum nec viride caret perspicuitate; unde superior aetas atramento sutoris vitrioli nomen imposuit." Agricola, de natura fossilium.

Bei Weissgluth werden die Zinksulfate unter Zurücklassung von Zinkoxyd vollständig zersetzt. Verdampft man eine Lösung von Zinkvitriol über 50°, so krystallisirt das Salz $ZnSO_4 + 6H_2O$, welches isomorph mit dem entsprechenden des Magnesiums ist. Man kennt ausserdem noch andere Hydrate und basische Zinksulfate.

100 Thle. Wasser lösen:

bei . . .	0°	20°	50°	70°
$ZnSO_4$ . .	41,3	53,0	66,9	80,4

Zinkvitriol findet in der Medicin und Färberei Verwendung.

Mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfat liefert das Zinksulfat Doppelsalze von der Zusammensetzung:

$$ZnSO_4 . K_2SO_4 + 6H_2O = \begin{matrix} SO_4 < K \\ > Zn \\ SO_4 < K \end{matrix} + 6H_2O.$$

$$ZnSO_4 . Na_2SO_4 + 4H_2O \text{ und } ZnSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O.$$

Bringt man Zinksulfat mit Natriumsulfit in Wechselwirkung, so können, je nach molecularem Verhältniss, Concentration und Temperatur, basische Zinksulfite verschiedener Zusammensetzung entstehen, beispielsweise $2ZnSO_3 . 3Zn(OH)_2$, analog dem basischen Zinkcarbonat, $2ZnCO_3 . 3(OH_2)$[1]).

Zinknitrat, $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$, krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung von Zink in Salpetersäure in gestreiften, vierseitigen, zugespitzten Säulen, welche sehr zerfliesslich und auch in Alkohol löslich sind. Erhitzt man es auf 100°, so entweichen Wasser und Salpetersäure und es entstehen basische Salze, welche sich auch beim Kochen der Lösung mit Zinkoxyd bilden. Terreil[2]) erhielt ein in Nadeln krystallisirendes Zinksubnitrat durch Kochen einer Zinknitratlösung mit metallischem Zink. Die Flüssigkeit wird nach zweistündigem Kochen bei gelinder Wärme bis zur Syrupdicke concentrirt. Beim Abgiessen verwandelt sich dieselbe in eine feste Masse, welche in Wasser eingetragen wird; das Zinknitrat geht in Lösung, während das basische Salz zurückbleibt. Dasselbe wird filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Zinksilicat oder Willemit, Zn_2SiO_4, findet sich mit Zinkspath in hexagonalen Prismen, welche man künstlich erhält, wenn man ein Gemisch von Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff über rothglühendes Zinkoxyd leitet (Deville), sowie auch, neben Tridymit (Bd. I, § 572), durch Zusammenschmelzen von gefällter Kieselsäure mit Zinksulfat und Kaliumsulfat[3]).

---

[1]) Vergleiche Seubert und Elten, Zur Kenntniss der basischen Metallsulfite. Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 44. — [2]) Bull. Soc. Chim. 1892, p. 553. — [3]) Gorgeu, Bull. Soc. Chim. 47, 14.

Carbonate des Zinks. Das normale Salz, $ZnCO_3$, findet sich als Zinkspath oder Galmei, welcher in Rhomboëdern krystallisirt, manchmal rein vorkommt, und das specif. Gew. 4,42 hat, gewöhnlich aber mehr oder weniger Zink durch Magnesium, Cadmium, Eisen und andere isomorphe Metalle ersetzt enthält. Fällt man eine Lösung von Zinkvitriol mit einem Ueberschuss von saurem Kaliumcarbonat, so erhält man einen weissen Niederschlag von gewässertem, normalem Carbonat; dagegen bei Anwendung von normalem Natriumcarbonat entstehen basische Zinkcarbonate von wechselnder Zusammensetzung, die wasserhaltig und um so basischer sind, je mehr Wasser gegenwärtig und je höher die Temperatur der Flüssigkeit ist (H. Rose).

Zinkcyanid, $Zn(CN)_2$, erhält man als weissen Niederschlag, wenn man eine Lösung von Zinkvitriol mit Kaliumcyanid mischt. Es dient als Arzneimittel und wird für pharmaceutische Zwecke durch Fällen des Zinkvitrioles mit Cyankalium bei Gegenwart von Natriumacetat und wenig Essigsäure erhalten, um es frei von anderen Metallen zu erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Kaliumcyanidlösung.

(153) Zinksulfid, ZnS, findet sich als Blende, welche im regelmässigen System und gewöhnlich hemiëdrisch krystallisirt, das specif. Gew. 3,5 bis 4,2 hat, im reinen Zustande blassgelblich und durchscheinend ist, gewöhnlich aber Eisen und andere Metalle enthält und roth, braun bis schwarz gefärbt ist. Seltener findet sich die Verbindung als Wurtzit in hexagonalen Krystallen. Versetzt man die Lösung eines Zinksalzes mit Ammoniumsulfid, so entsteht ein weisser, amorpher Niederschlag von Zinksulfid, der in verdünnten Mineralsäuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff löslich ist, sich aber nicht in kalter, verdünnter Essigsäure löst.

Erhitzt man es in einem Strom von Wasserstoff oder glüht man Zinkoxyd in Schwefeldampf, so erhält man es in Kryställchen, welche die Form des Wurtzits haben.

Zinkpentasulfid, ZnS_5, bildet sich, wenn man eine neutrale Zinklösung mit Kaliumpentasulfid versetzt, als wasserhaltiger, weisser Niederschlag, welcher beim Trocknen strohgelb wird und bei Luftabschluss geglüht in Zinkmonosulfid und Schwefel zerfällt (Schiff).

Zinkamid oder Zinkdiamin, $Zn(NH_2)_2$, entsteht bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Zinkäthyl:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2\,NH_3 = Zn(NH_2)_2 + 2\,C_2H_6.$$

Es ist ein weisses, amorphes Pulver, das von Wasser unter starker Erwärmung zersetzt wird:

$$Zn(NH_2)_2 + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + 2\,NH_3.$$

Zinknitrid, Zn_3N_2, bildet sich, wenn man das Amid zur dunklen Rothgluth erhitzt:

$$3\,Zn(NH_2)_2 = Zn_3N_2 + 4\,NH_3.$$

Es ist ein graues Pulver, welches von Wasser so heftig zersetzt wird, dass es, damit befeuchtet, sich zum Glühen erhitzt:

$$Zn_3N_2 + 3\,H_2O = 3\,ZnO + 2\,NH_3.$$

Zinkphosphid, Zn_3P_2, erhält man durch Erhitzen von fein vertheiltem Zink in Phosphordampf als eine graue Masse (Schrötter). Erhitzt man Zink im Wasserstoffstrome, bis es anfängt zu destilliren, und leitet dann mit dem Wasserstoff Phosphordampf über, so erhält man es als geschmolzene Masse mit glänzendem Bruch oder in Prismen, die den Glanz des Wismuths zeigen. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Magnesiumphosphat mit Schwefelzink und Kohle in einer Retorte, wobei das Phosphid sublimirt. Das Zinkphosphid findet in der Medicin Verwendung.

Erkennung und Bestimmung des Zinks.

(154) Die Salze des Zinks färben die Flamme nicht; das Funkenspectrum zeigt eine Anzahl heller Linien, von denen die rothen mit der Wellenlänge 6362 und 6099 und die blauen 4928, 4924 und 4911 die hervoragendsten sind.

Die charakteristischste Verbindung des Zinks ist das weisse, in Wasser und Alkalien unlösliche Sulfid. Um es nachzuweisen, setzt man, nachdem die durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbaren Metalle entfernt sind, zu dem Filtrat Ammoniak und Ammoniumsulfid, welche Zink, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel als Sulfide, sowie Aluminium und Chrom als Hydroxyde fällen. Man löst den gewaschenen Niederschlag in verdünnter Salzsäure, oxydirt durch Erwärmen mit etwas Kaliumchlorat und setzt einen Ueberschuss von reiner Natronlauge zu, welche Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen als Hydroxyde fällt, aber die des Zinks, Chroms und Aluminiums in Lösung hält. Bei Gegenwart von Chrom ist die Lösung grün gefärbt; kocht man sie, so fällt das letztere vollständig aus, und das farblose Filtrat kann man, nachdem es mit Essigsäure schwach angesäuert ist, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, welcher Aluminium nicht fällt, auf Zink prüfen.

Erhitzt man eine Zinkverbindung auf Kohle vor dem Löthrohr, befeuchtet sie dann mit einer Lösung von Kobaltnitrat und glüht wieder, so entsteht eine schön grüne Masse (Rinman's Grün). Glüht man eine Zinkverbindung in der inneren Löthrohrflamme auf Holzkohle, so bildet sich ein Beschlag von Oxyd, der in der Hitze gelb und beim Erkalten weiss erscheint. Um kleine Mengen von Zink auf diese Weise aufzufinden, verfährt man nach Bunsen so, dass man die Verbindung auf einem Asbestfaden in die Spitze der nicht leuchtenden

Gasflamme bringt und ein Porcellanschälchen dagegen hält, auf dem sich das Zinkoxyd absetzt. Man reibt es dann mit 1 qcm Filtrirpapier, das mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet ist, ab, rollt dasselbe auf und verbrennt es in einer Platinspirale. Die Asche erscheint in der Wärme gelb, beim Erkalten weiss und nach dem Befeuchten mit sehr verdünnter Kobaltlösung und nochmaligem Glühen grün.

Um Zink quantitativ zu bestimmen, fällt man die siedende Lösung mit Natriumcarbonat und verwandelt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag durch Glühen in Oxyd, das gewogen wird.

Zink kann auf elektrolytischem Wege rasch und genau bestimmt werden[1]).

Das Atomgewicht des Zinks wurde von Erdmann durch Umwandlung des reinen Metalles in Oxyd mit Hülfe von Salpetersäure ermittelt[2]). Wie Marignac fand, hält das Oxyd hartnäckig Oxyde des Stickstoffs zurück. Indem er das Doppelsalz $ZnCl_2 + 2KCl$ analysirte, erhielt er die Zahl 65,1[3]) und Baubigny kam zu demselben Werth, indem er das Sulfat durch Glühen in das Oxyd verwandelte[4]).

Die Bestimmung des Atomgewichtes unter Anwendung von Faraday's Gesetz der Elektrolyse lieferte die Zahl 65,3[5]).

Cadmium.

Cd = 111,9.

Volumgewicht des Dampfes 111,9.

(155) Dieses Metall wurde 1817 von Stromeyer entdeckt bei der Untersuchung eines aus der Fabrik von Salzgitter bezogenen kohlensauren Zinkoxydes, welches beim Erhitzen ein auch in der Kälte gelbliches Oxyd gab, das eisenfrei war. Er fand, dass diese Farbe durch die Gegenwart eines neuen Metalloxydes bedingt ist, und war gerade mit dessen Untersuchung beschäftigt, als Hermann in Schönebeck ebenfalls dieses Oxyd in einem schlesischen Zinkoxyd auffand, das als Arzneimittel in den Handel kam und in Magdeburg als arsenhaltig confiscirt wurde, da seine Lösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab. Auch Meissner in Halle und Karsten in Berlin beobachteten das neue Metall zu derselben Zeit; Letzterer nannte es wegen seines gelben Sulfides Melinum (*melinus*, quittengelb). Gilbert schlug den Namen Junonium vor, und John und Staberoh

---

1) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. und Classen, Neuerungen in der Quantitativen Analyse durch Elektrolyse (Halle 1895). — 2) Ann. Chem. Pharm. 50, 435. — 3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 3056. — 4) Compt. rend. 97, 854. — 5) Gladstone und Heibbat, Journ. of the Chemical Society of London 55, 443.



nannten es Klaprothium; Stromeyer bezeichnet es als Cadmium, da es im Ofenbruch (*cadmia fornacum*) enthalten ist.

Das Cadmium findet sich als Sulfid, das Greenockit genannt wird und zuerst bei Bishopstown in Schottland gefunden wurde, aber auch in Böhmen und Pennsylvanien vorkommt. Galmei und Zinkblende sind fast immer cadmiumhaltig; die strahlige Blende von Přzibram in Böhmen enthält 2 bis 3 Proc. und der Galmei von Wiesloch 1,58 Proc.

Bei der Gewinnung des Zinks entwickeln sich zuerst Dämpfe des mehr flüchtigen Cadmiums, die zusammen mit dem ersten Antheil des Zinks an der Luft verbrennen. Das Gemenge wird mit Kohle gemischt, in eisernen Röhren geglüht, wobei das Cadmium zuerst destillirt; um es zu reinigen, destillirt man es nochmals, löst dann in Salzsäure und fällt das Cadmium durch Zink aus.

Aus dem Oxyd lässt sich das Cadmium durch Reduction mittelst Magnesium erhalten [1]).

Das Cadmium ist zinnweiss, hat einen hackigen Bruch, ist härter als Zinn, lässt sich mit dem Messer schneiden, zu Blech auswalzen und leicht zu Draht ziehen. Beim Biegen knirscht es wie Zinn; sein specifisches Gewicht ist 8,546 und nach dem Hämmern 8,667 (Schröder). Es schmilzt bei 320° (Rudberg) und kocht bei 763 bis 772° (Carnelley u. Williams). Der Dampf ist dunkelgelb, riecht widerlich, verursacht Kopfschmerzen (Wood) und hat das specif. Gew. 3,94 (Deville u. Troost [2]). Die Dampfdichte des Cadmiums wurde von Deville bei 1040° zu 3,9 (Luft : 1) oder 56 (Wasserstoff : 1) ermittelt. Aus der specifischen Wärme des Metalles (0,0567) berechnet sich das Atomgewicht zu rund 112, woraus hervorgeht, dass die gasförmige Molekel des Cadmiums aus einem Atom bestehen kann [3]). Das Cadmium krystallisirt in Octaëdern, welche sich bei der Destillation regellos an einander lagern und scheinbare Polyëder bilden. Erhitzt man es in einem Strome von Wasserstoff, so sublimirt es in Octaëdern, Dodekaëdern und anderen Formen, was man leicht als Vorlesungsversuch zeigen kann (Kämmerer). Man benutzt das Cadmium zum Plombiren hohler Zähne, da es mit Quecksilber ein Amalgam bildet, das frisch bereitet weich und knetbar ist, aber bald erhärtet.

Cadmium und Sauerstoff.

(156) Cadmiumoxyd, CdO. Das Metall verbrennt, an der Luft erhitzt, mit glänzender Flamme zu braunem Oxyd, welches auch entsteht, wenn man ein Gemisch von Wasserdampf und Cadmiumdampf durch eine glühende Röhre leitet. Erhitzt man es im Sauerstoffstrome

---

[1]) Winkler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 128. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 113, 46. — [3]) Richter, Anorganische Chemie 1893, S. 363.



zur Weissgluth, so sublimirt es in dunkelrothen, wahrscheinlich cubischen Krystallen, und beim Glühen des Nitrates erhält man es als dunkelblauschwarzes, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Pulver. Es hat das specif. Gew. 6,95, wird bei schwacher Rothgluth durch Kohle reducirt; erhitzt man es vor dem Löthrohr auf Kohle, so verdampft und verbrennt das reducirte Metall und erzeugt einen braunen Beschlag.

Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$, erhält man durch Fällen eines löslichen Salzes mit Aetzalkali als einen weissen Niederschlag, welcher aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und bei 300° in Wasser und das Oxyd zerfällt.

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cadmiumhydroxyd erhielt Konriloff[1]) Cadmiumsuperoxyd[2]).

Salze des Cadmiums.

(157) Dieselben sind meistens farblos, die löslichen schmecken widrig metallisch und wirken brechenerregend.

Cadmiumchlorid, $CdCl_2$, erhält man beim Abdampfen der Lösung des Metalles oder Oxydes in Salzsäure in Prismen, $CdCl_2 + 2H_2O$, welche leicht verwittern und beim Erhitzen das Wasser abgeben. Das wasserfreie Chlorid schmilzt bei 541°, siedet zwischen 861 und 954° (Carnelley und Williams) und verdichtet sich beim Erkalten in glimmerartigen Blättchen, die das specif. Gew. 3,625 haben.

100 Thle. Wasser lösen (Kremers):

bei	20°	40°	60°	80°	100°
$CdCl_2$. . . .	140,8°	138,9	138,9	142,9	142,9

Schmilzt man Cadmiumchlorid mit einem Ueberschuss von metallischem Cadmium in einer Atmosphäre von Stickstoff, so entsteht granatrothes Cd_4Cl_7, welches mit Wasser in Cadmiumchlorid und Cadmiumhydroxydul, $CdOH$, zerfällt. Unter ähnlichen Umständen bildet sich auch Cd_4Br_7 und $Cd_{12}J_{23}$ [3]).

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Cadmiumchlorid bildet sich $CdCl_2 . 2NH_2$ oder $Cd<{NH_3Cl \atop NH_3Cl}$ (vergl. Zink).

Cadmiumbromid, $CdBr_2$, krystallisirt in langen Nadeln mit 4 Mol. Wasser, von denen zwei bei 100° und die anderen bei 260° entweichen. Das wasserfreie Bromid schmilzt bei 571°, siedet bei 806 bis 812° (Carnelley und Williams) und giebt einen Dampf, welcher

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 23, 429. — [2]) Vergl. auch Haas, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2249. — [3]) Morse u. Jones, Amer. chem. Journ. 12, 488.



das specif. Gew. 9,28 hat[1]) und beim Erkalten in glänzenden Tafeln erstarrt.

Cadmiumjodid, CdJ_2, erhält man durch Lösen des Metalles in Jodwasserstoff oder, wenn man es mit Jod und Wasser digerirt. Es krystallisirt in grossen, luftbeständigen, perlglänzenden Tafeln vom specif. Gew. 5,64.

100 Thle. Wasser lösen:

bei	20°	60°	100°
CdJ_2	92,6	107,5	133,3

Man kann es ohne Veränderung auf 250° erhitzen; manchmal erhält man bei seiner Darstellung, unter nicht bekannten Bedingungen, bräunliche Krystalle vom specif. Gew. 4,62, welche bei 50° zum Theil in ein unlösliches Oxyjodid und zum Theil in die specifisch schwerere Modification übergehen[2]).

Das Cadmiumjodid wird in der Photographie benutzt, weil es in ätherhaltigem Alkohol löslich ist und deshalb einer Collodiumlösung zugesetzt werden kann.

Cadmiumsulfat, $CdSO_4$. Lässt man die concentrirte Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man grosse, durchsichtige, monokline Tafeln von $3\,CdSO_4 + 8\,H_2O$[3]); setzt man zu seiner siedend gesättigten Lösung concentrirte Schwefelsäure, so scheiden sich undeutliche Krystalle von $CdSO_4 + H_2O$ aus. Wird das normale Salz geglüht, so erhält man ein basisches, welches schwer in Wasser löslich ist und daraus in Schuppen von der Formel $SO_2(OCdOH)_2$ krystallisirt; 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 59 Thle. des wasserfreien normalen Salzes und beim Kochen nur wenig mehr. Das krystallisirte Cadmiumsulfat wird in der Augenheilkunde benutzt.

Cadmiumnitrat, $Cd(NO_3)_2 + 4\,H_2O$, krystallisirt in strahligen Säulen und Nadeln, die an der Luft zerfliessen und in Alkohol löslich sind.

Cadmiumcarbonat. Das reine normale Salz ist nicht bekannt; je nach der Menge des zur Fällung angewandten kohlensauren Alkalis und der Temperatur erhält man weisse Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Fällt man in der Kälte mit einem Ueberschuss von Kaliumcarbonat, so hat der Niederschlag nahezu die Zusammensetzung des normalen Salzes (Rose). Wenn man das so erhaltene amorphe Carbonat mit Salmiaklösung auf 150 bis 180° erhitzt, so scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Krystallen von der Form des Kalkspathes aus. Man erhält dieselben auch durch Erhitzen eines löslichen Cadmiumsalzes mit Harnstoff und Wasser auf 140° (§ 111).

---

[1]) C. u. V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1284. — [2]) Clarke und Kebler, Amer. chem. Journ. 5, 235. — [3]) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. 25, 135.



Cadmiumsulfid, CdS, kommt in hexagonalen, diamantglänzenden, gelben Krystallen als Greenockit vor und wird als schön gelber Niederschlag durch Fällen der Lösung eines Cadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, welcher beim Erhitzen bräunlich und dann dunkelroth wird, bei Weissgluth schmilzt und beim Erkalten zu citronengelben, glimmerartigen Blättchen vom specif. Gew. 4,60 erstarrt. Es löst sich in starker Salzsäure, in Salpetersäure und in kochender, verdünnter Schwefelsäure. Das gefällte Sulfid wird in der Oelmalerei benutzt. Fällt man ein Cadmiumsalz mit Kaliumpentasulfid, so erhält man einen gelben Niederschlag von Cadmiumpentasulfid, CdS_5, dessen Eigenschaften der entsprechenden Zinkverbindung sehr ähnlich sind [1]).

Erkennung und Bestimmung des Cadmiums.

(158) Die Cadmiumsalze ertheilen der nichtleuchtenden Gasflamme keine Färbung. Das Funkenspectrum, das von Huggins, Thalén, Kirchhoff und Mascart untersucht wurde, zeigt viele helle Linien, von denen die folgenden, mit den beigefügten Wellenlängen bezeichnet, am hellsten sind; eine im Roth, 6438, zwei im Grün, 5378 und 5338, und drei im Blau, 5085, 4800 und 4677.

Die charakteristischste Verbindung des Cadmiums ist das gelbe Sulfid, welches in verdünnten kalten Säuren unlöslich ist, weshalb man dadurch Cadmium leicht von Zink, sowie den anderen vorhergehenden Metallen trennen kann. Von anderen gelben Sulfiden, wie die des Zinns, Antimons und Arsens, unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Ammoniumsulfid und Aetzalkalien. Ueber seine Trennung von den übrigen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen wird bei den betreffenden berichtet werden; es mag hier nur erwähnt werden, dass, da sein Hydroxyd wie das des Kupfers in Ammoniak löslich ist, man es in der Analyse häufig mit dem letzteren Metall zusammen erhält. Um dieselben zu trennen, hat man zwei Methoden; man setzt entweder zu der blauen ammoniakalischen Lösung so lange Kaliumcyanid, bis sie farblos ist, und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, welcher in diesem Falle nur Cadmium fällt, oder man fällt beide Metalle als Sulfide und kocht den gewaschenen Niederschlag mit einem Gemisch von 5 Thln. Wasser und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, welches nur das Cadmiumsulfid auflöst.

Um es quantitativ zu bestimmen, fällt man die nahe zum Kochen erhitzte Lösung allmälig mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat, wäscht den Niederschlag, trocknet und verwandelt ihn durch Glühen

---

[1]) Vergleiche Beiträge zur Kenntniss der auf nassem Wege entstehenden Modificationen des Cadmiumsulfides. v. Klobukow, Journ. f. prakt. Chem. 39, 412.

in Oxyd, welches man wägt. Man kann es auch als Sulfid bestimmen, welches bei 100° getrocknet und dann gewogen wird.

Wie das Zink, so lässt sich auch das Cadmium elektrolytisch bestimmen[1]).

Das Atomgewicht des Cadmiums wurde von Hauer durch Umwandlung des Sulfates in Sulfid in einem heissen Strome von reinem Schwefelwasserstoff bestimmt, welcher als Mittelwerth 111,6 fand[2]), während eine Reihe von Analysen des reinen Bromides Huntington die Zahl 111,9 gaben. Morse und Jones führten Cadmiummetall in oxalsaures Cadmium und dieses in Oxyd über. Der Maximalwerth war 112,051 und das Minimum 111,981, Mittel = 112,025. Lorimer und Smith elektrolysirten Cadmiumnitrat, lösten das Metall in Salpetersäure, fällten mit Ammoniak- und Ammoniumcarbonat und führten das Cadmiumcarbonat in Oxyd über. Als Mittelwerth ergab sich 112,055 (O = 16). Partridge führte die Atomgewichtsbestimmung nach drei verschiedenen Methoden aus und erhielt als Mittel 111,8015 (O = 16).

Quecksilber*) (*Hydrargyrum*).

Hg = 199,8.

Volumgewicht des Dampfes 99,9.

(159) Dieses Metall ist weder von Moses noch den älteren griechischen Schriftstellern erwähnt. Theophrast (um 300 v. Chr.) spricht davon in seiner Schrift „περὶ λίθιον“ und nennt es flüssiges Silber (χυτὸς ἄργυρος); man stelle es dar durch Zerreiben von Zinnober mit Essig in einem Kupfergefässe. Dioskorides, im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung, bezeichnet es als ὑδράργυρος (ὕδωρ, Wasser, und ἄργυρος, Silber) und giebt an, dass es durch Sublimation von Zinnober und Kohle in einer eisernen Schale, auf die man einen Deckel kitte, gewonnen werde. Plinius unterscheidet das so erhaltene als *hydrargyrum* von dem gediegen vorkommenden, welches er *argentum vivum* nennt, und er wusste auch schon, dass alle Körper, ausser Gold, darauf schwimmen. Isidorus, im Anfange des 7. Jahrhunderts, machte ähnliche Angaben über Quecksilber wie Dioskorides und sagt: „*argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, nam caeteras materias perforat.*“

Den älteren Alchemisten war das Quecksilber wohl bekannt und sie beschäftigten sich viel damit; sie wussten es durch Destillation zu reinigen und stellten viele seiner Präparate dar, weil sie glaubten,

---

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. und Classen, Neuerungen in der Quant. Analyse durch Elektrolyse (Halle 1895). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894. — [2]) Wien. Akad. Ber. 25, 118.

*) Die Metallurgie des Quecksilbers wurde von Herrn Prof. Dr. Dürre neu bearbeitet. Cl.

dieses Element oder ein ihm sehr ähnlicher Körper sei ein Bestandtheil aller Metalle. Als das Zeitalter der medicinischen Chemie eintrat, und die Hauptaufgabe der Chemie die Auffindung neuer Heilmittel war, wurden die Quecksilberverbindungen vielfach untersucht und neben dem Antimon ist das Quecksilber dasjenige Metall, welches am frühesten genauer chemisch untersucht wurde.

Als Metall wurde es schon von Basilius Valentinus und Agricola betrachtet; Libavius dagegen stellte es zu den Körpern, „*quae metallis sunt affinia*", wozu er auch Wismuth, Arsen, Spiessglanz, Zinnober und andere Verbindungen rechnete. Aehnliche Ansichten hatten spätere Chemiker; Brandt sah es 1735 als ein Halbmetall an; aber nachdem Braune in Petersburg im Winter von 1759 auf 1760 gefunden hatte, dass man es durch eine aus Schnee und Salpetersäure erhaltene Kältemischung zur Erstarrung bringen kann, galt es als ein wahres Metall.

Das Quecksilber kommt in gediegenem Zustande in Wolfsstein, Landsberg u. s. w. in der Pfalz, Idria in Krain, Almaden in Spanien, in Kärnthen, Ungarn, Californien und Peru vor. Ferner findet es sich als Silberamalgam und Goldamalgam, als Jodid, Chlorür, und kommt auch in gewissen Fahlerzen vor. Die grösste Menge des im Handel vorkommenden Quecksilbers wird aber aus seinem Sulfid, dem Zinnober, dargestellt.

(160) In Idria benutzte man früher ausschliesslich einen Röstofen, Fig. 87 und 88, der mit drei über einander liegenden, durch-

Fig. 87.

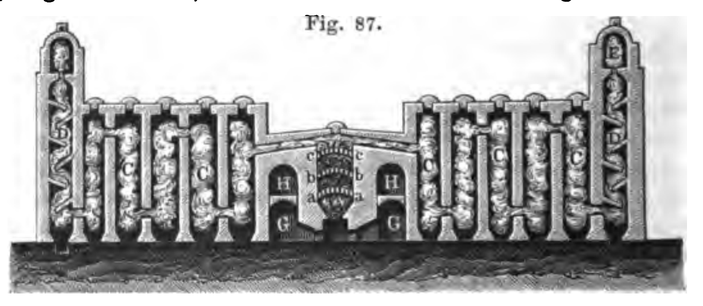
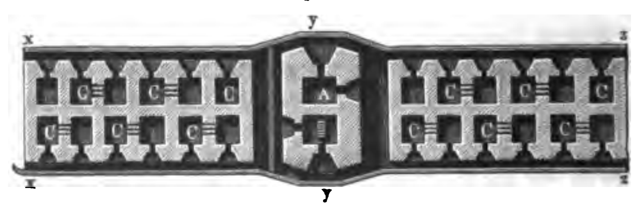


Fig. 88.



brochenen Gewölben *aa*, *bb*, *cc* versehen war und auf jeder Seite mit einer Reihe von Kammern *CC* in Verbindung stand, in denen sich die

Quecksilberdämpfe verdichten. Das Erz wurde auf die Gewölbe geschichtet und durch ein darunter befindliches Feuer geröstet, wobei es sich zersetzte und unter Bildung von Schwefeldioxyd und Quecksilber oxydirt wurde, von dem sich das meiste in den drei ersten Kammern verdichtete und durch die Canäle *x*, *y*, *z* in einen unterirdischen Behälter geleitet wurde. In den anderen Kammern verdichtete sich Wasserdampf und unreines, fein vertheiltes Quecksilber, welches für sich gesammelt und mit Erzstaub und Thon zu Ziegeln geformt wurde und dann den Process noch einmal durchmachte. Um jede Spur von Quecksilber zu condensiren, liess man durch die letzte Kammer *D* Wasser über schräge Platten laufen. Das aufgefangene Quecksilber wurde durch dicke Leinwandsäcke filtrirt und in schmiedeeisernen Flaschen in den Handel gebracht.

Der grosse Ofen in Idria, welcher 1794 gebaut wurde, war etwa 10 m hoch und 60 m lang und verarbeitete auf einmal 1000 bis 1200 Ctr. Erz, die 80 bis 90 Ctr. Quecksilber lieferten. Er wurde von 40 Arbeitern in drei Stunden gefüllt; jede Destillation dauerte gegen 12 Stunden, dann musste man ihn aber vier bis fünf Tage abkühlen lassen, ehe er wieder beschickt werden konnte.

Man hat daher seit 1860 angefangen, ein ununterbrochenes Verfahren einzuführen und benutzt dazu einen cylindrischen Ofen, dessen Rost aus beweglichen Stäben besteht. Der Ofen wird mit abwechselnden Lagen von Erz und Holzkohle gefüllt; die Quecksilberdämpfe gehen durch einen am oberen Ende befindlichen, seitlichen Canal in die Condensationskammern und das erschöpfte Erz wird unten von Zeit zu Zeit abgezogen und oben neues und Kohle durch ein mit einer Klappe versehenes Gefäss nachgefüllt

Statt der Kammern benutzt man auch zur Verdichtung ein System ab- und aufsteigender Röhren.

(161) In **Almaden** benutzte man ursprünglich eigenthümliche aus maurischer Zeit überlieferte Rostöfen, Fig. 89 u. 90 (a. f. S.), und condensirte das Quecksilber ähnlich wie Jod in einer Reihe in einander gesteckter conischer Gefässe, Fig. 91, welche „Aludel" genannt werden und früher auch in Idria benutzt wurden. Ein Theil des Quecksilbers verdichtet sich in denselben; der grössere Theil aber fliesst aus den untersten Aludeln, die ein Loch haben, durch den Canal *b* in die Cisternen *rr*. Die nicht condensirten Gase treten in die Kammer *C*, wo sich noch etwas Quecksilberdampf in dem mit Wasser gefüllten Gefäss *i* verdichtet. Neuerdings wendet man in Almaden auch die Idriaer verbesserten Oefen an.

In der Gegend von Zweibrücken erhitzt man das Erz, welches ein Gemisch von Zinnober und Kalkspath ist, in thönernen oder eisernen Retorten *A*, Fig. 92 (a. S. 241), welche mit Vorlagen *B*, die Wasser enthalten, verbunden sind; das Quecksilber destillirt über, und ein Gemisch von

Calciumsulfid und Sulfat bleibt zurück. Ein verbesserter Apparat, welchen man auch an anderen Orten benutzt, wird in Landsberg gebraucht; er besteht aus einem Galeerenofen, Fig. 93, in dem eiserne Retorten, ähnlich wie in einem Gasofen, liegen und mit den Röhren *b* verbunden sind, deren Mündung unter Wasser taucht. Das verdichtete Quecksilber läuft dann in das Sammelgefäss *E*.

Fig. 89.

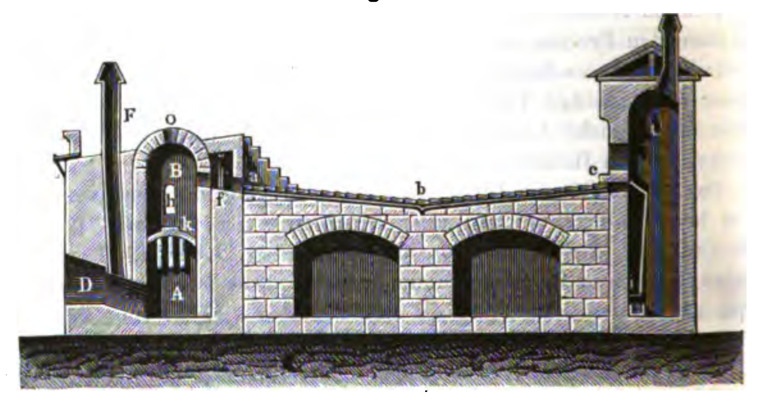


Fig. 90.

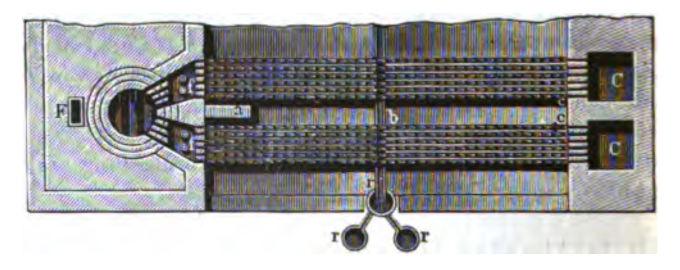


Fig. 91.

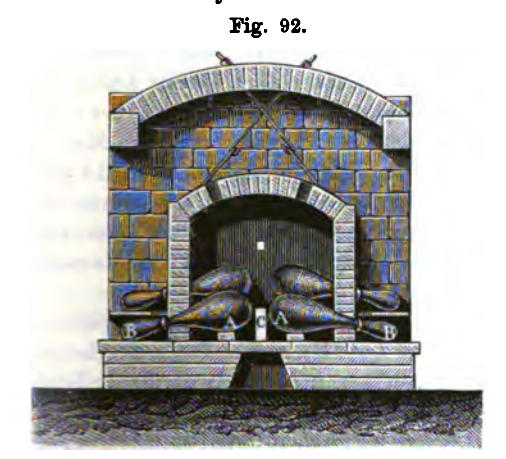


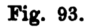
(162) Das im Handel vorkommende Quecksilber enthält kleinere oder grössere Mengen anderer Metalle, welche verursachen, dass es beim Laufen auf einer schwach geneigten Oberfläche einen „Schweif" zieht, welcher aus den Amalgamen der fremden Metalle mit viel anhängendem Quecksilber besteht. Unreines Quecksilber giebt auch beim Schütteln mit Luft ein schwarzes Pulver, das sich durch theilweise Oxydation der Beimischungen bildet und fein vertheiltes Quecksilber einschliesst.

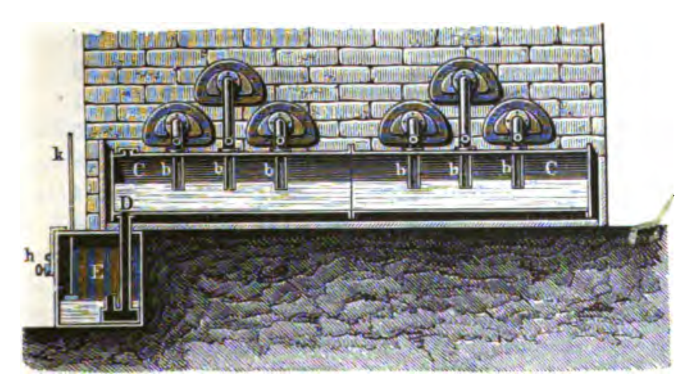
Um es zu reinigen, destillirt man es und schichtet dabei Eisenfeile darauf, um das Ueberspritzen zu verhindern, welches indessen

nicht ganz zu vermeiden ist. Eigenthümlich ist, dass Blei und Zink, selbst wenn sie in sehr kleinen Mengen gegenwärtig sind, die Destillation sehr verlangsamen, andere Metalle aber nicht. Besser reinigt man es durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, welche die beigemischten Metalle zuerst angreift und mit der man es wiederholt in Flaschen zusammenschüttelt. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man das Verfahren von L. Meyer anwendet [1]). Man lässt das Quecksilber aus einem Stechheber mit sehr feiner Oeffnung in eine 1,25 m hohe und 5 cm weite Glasröhre fliessen, welche ein Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure enthält. Am unteren Ende dieser Röhre ist eine engere angelöthet, welche erst 15 cm aufwärts und dann abwärts gebogen ist und durch die das gereinigte Metall abfliesst. Dasselbe wird dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Wenn nöthig, sind obige Operationen zu wiederholen. Statt Salpetersäure

Fig. 92.




Fig. 93.



wendet man zweckmässiger eine Lösung von Eisenchlorid an [2]); enthält es aber eine grosse Menge fremder Metalle, wie z. B. das, welches man zur Amalgamirung der Zinkplatten in der Grove'schen Batterie

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 241. — [2]) L. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 437.

wiederholt benutzt hat, so reinigt man es am schnellsten, indem man es mit einer Lösung von Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure wiederholt durchschüttelt[1]). Das reine Metall darf, in Salpetersäure gelöst und abgedampft, beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

Das reine Quecksilber ist silberweiss und bleibt beim Fliessen vollkommen abgerundet; es erstarrt bei — 39,4°, wie Cavendish nach Versuchen bestimmte, welche Hutchins nach seiner Anleitung im Fort Albany an der Hudsonsbay angestellt hatte, unter starker Contraction zu einer aus regulären Octaëdern bestehenden, mit dem Messer schneidbaren und hämmerbaren Masse, die das specif. Gew. 14,391 hat. Das flüssige Metall ist in sehr dünnen Schichten mit violettblauem Licht durchscheinend (Melsens[2]), hat bei 0°, mit Wasser von 4° verglichen, das specif. Gew. 13,595 (Kopp) und bei 4° im Vacuum gewogen 13,594 (Balfour, Stewart).

Es siedet bei 357,25° (Regnault) und bildet einen farblosen Dampf, welcher das specif. Gew. 6,976 hat (Dumas). Trotz des hohen Siedepunktes verflüchtigt es sich schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur und sogar schon bei — 13° (Regnault).

Die Tension des Dampfes ist von Regnault[3]) bestimmt worden, welcher die folgende Tabelle giebt.

Temperatur	Tension in Millimetern	Temperatur	Tension in Millimetern
0°	0,0200	270°	123,01
10	0,0268	280	155,17
20	0,0372	290	194,46
30	0,0530	300	242,15
40	0,0767	310	299,69
50	0,1120	320	368,73
60	0,1643	330	450,91
70	0,2440	340	548,35
80	0,3528	350	663,18
90	0,5142	360	767,74
100	0,7455	370	954,65
110	1,0734	380	1136,65
120	1,5341	390	1346,71
130	2,1752	400	1587,96
140	3,059	410	1863,73
150	4,206	420	2177,53
160	5,900	430	2533,01
170	0,091	440	2933,99
180	11,00	450	3384,35
190	14,84	460	3888,14

[1]) Brühl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 204 und 576. — [2]) L'Institut, 1846, p. 279. — [3]) Compt. rend. 50, 1063.

Temperatur	Tension in Millimetern	Temperatur	Tension in Millimetern
200°	19,90	470°	4449,45
210	26,35	480	5072,23
220	34,70	490	5761,32
230	45,35	500	6520,25
240	58,82	510	7353,44
250	75,75	520	8264,96
260	96,73		

Lässt man einen kräftigen Wasserstrahl aus einer Höhe von etwa 0,1 m plötzlich auf 15 bis 20 kg Quecksilber fliessen, so sieht man beim Abdrehen des Wassers Quecksilberkugeln von 1 cm und selbst mehr Durchmesser auf dem Wasser schwimmen, welche bald verschwinden; dieselben bestehen aus einer sehr dünnen Quecksilberschicht und hinterlassen beim Platzen nur ein ganz kleines Kügelchen [1]).

Durch Zusammenschütteln mit verschiedenen Flüssigkeiten oder durch Zusammenreiben mit Zucker, Schwefel und anderen Körpern kann man das Quecksilber in äusserst fein vertheiltem Zustande als dunkelgraues Pulver erhalten, das früher „*Aethiops per se*" genannt wurde. In der grauen Quecksilbersalbe, die man durch langes Zusammenreiben von Quecksilber und Fett erhält, haben die Metallkügelchen einen Durchmesser von 0,002 bis 0,004 mm.

Das Quecksilber wird vielfach benutzt für chemische und physikalische Apparate und Versuche, zum Belegen des Spiegelglases, Darstellung seiner Präparate und in grosser Menge in der Amalgamation des Silbers und Goldes.

Legirungen des Quecksilbers.

(163) Die allgemeinen Eigenschaften derselben, welche Amalgame genannt werden, sind schon im § 5 besprochen worden.

Kaliumamalgam. Kalium verbindet sich mit Quecksilber unter starker Wärmeentwickelung, aber ohne Feuererscheinung, zu einer silberweissen Verbindung, die, wenn sie auf 1 Thl. Kalium mehr als 70 Thle. Quecksilber enthält, flüssig, sonst aber fest ist. Schmilzt man die Metalle im richtigen Verhältniss zusammen oder bringt 3 Proc. haltiges Natriumamalgam in Kalilauge, so bildet sich die krystallinische Verbindung $Hg_{24}K_2$, welche im letzteren Falle in harten glänzenden Würfeln mit Dodekaëder- und Octaëderflächen krystallisirt [2]). Erhitzt man ein kaliumreiches Amalgam auf 440°, so bleibt die krystallinische Verbindung HgK_2 zurück, welche sich an der Luft von selbst entzündet [3]).

[1]) Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 264. — [2]) Kraut und Popp, Ann. Chem. Pharm. 159, 188. — [3]) de Souza, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1050.

Natriumamalgam. Natrium verbindet sich mit Quecksilber heftig unter Zischen und Feuererscheinung: bei 1 Thl. Natrium auf 100 Thle. Quecksilber ist das Amalgam dickflüssig, bei 80 Thln. Quecksilber breiartig, und bei einer kleineren Menge wird es starr, hart und krystallinisch. Lässt man ein 3 Proc. Natrium haltendes Amalgam unter Wasser stehen, so bilden sich lange Nadeln von $Hg_{12}Na_2$ (Kraut und Popp), und erhitzt man ein natriumreiches Amalgam auf 440°, so hinterbleibt krystallinisches Hg_2Na_6 (de Souza).

Die Amalgame des Kaliums und Natriums zersetzen sich langsam an feuchter Luft oder unter Wasser und amalgamiren Eisen und Platin. Natriumamalgam wird bei der Extraction von Silber und Gold, sowie als Reductionsmittel in der organischen Chemie viel verwendet.

Ammoniumamalgam. Diese Verbindung, welche zu gleicher Zeit von Berzelius und Pontin[1]) und von Seebeck[2]) entdeckt wurde, entsteht, wenn man einen galvanischen Strom durch wässeriges Ammoniak oder durch die Lösung eines Ammoniaksalzes leitet, in die man Quecksilber giesst und es mit dem negativen Pol verbindet. Es entsteht auch durch Einwirkung von Kalium- oder Natriumamalgam auf ein befeuchtetes Ammoniaksalz oder in dessen Lösung; das Quecksilber schwillt dann bis zu seinem 5- bis 20fachen Volum auf und bildet eine metallglänzende, butterartige Masse, welche leichter als Wasser ist. Unter 0° erstarrt es in Würfeln (H. Davy) und wenn man es durch ein Gemisch von Aether und starrem Kohlendioxyd abkühlt, so wird es dunkelgrau und spröde und hält sich unzersetzt (Grove). Bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es schnell in Quecksilber und ein Gemisch von Wasserstoff und Ammoniak, deren Volumina im Verhältniss von 1 : 2 stehen. Nach Landolt nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 100 Thle. Quecksilber 0,09 Thle. Ammonium, NH_4, auf, in der Kälte aber wahrscheinlich mehr[3]) (s. § 94).

Cadmiumamalgam. Cadmium löst sich leicht in erwärmtem Quecksilber und liefert nach dem Auspressen die krystallinische Verbindung Hg_5Cd_2, die das specif. Gew. 12,615 hat. Wenn man Quecksilber mit Cadmium sättigt, so bildet sich die silberweisse, in Octaëdern krystallisirende Verbindung Hg_2Cd, die hart, brüchig und schwerer als Quecksilber ist. Da diese Verbindung nur allmälig erhärtet, wird sie als Zahnkitt benutzt.

Kupferamalgam. Reibt man Kupferblech mit einer Lösung von Quecksilbernitrat, so wird es verquickt, d. h. es überzieht sich mit einer silberglänzenden Schicht, und zieht man mit der Lösung einen Strich auf Messingblech, so kann man es dann leicht durch Biegen an

---

[1]) Gilbert, Ann. 6, 260. — [2]) Gehlen, Neues allgem. Journ. d. Chem. 5, 482. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 6, 346.



dieser Stelle brechen, da das Quecksilber sehr rasch eindringt und das Blech da brüchig macht. Kupferamalgam erhält man, wenn man Kupferstaub durch Zusammenreiben mit einigen Tropfen Quecksilbernitratlösung anquickt und dann mit Quecksilber unter warmem Wasser zusammenreibt. Alles Kupferamalgam, das 25 bis 33 Proc. Kupfer enthält, wird, wenn man es auf 100° erhitzt in einem Mörser zerreibt, allmälig sehr plastisch; nach 10 bis 12 Stunden aber wird es feinkörnig, krystallinisch und härter als Knochen; man benutzt es daher zum Plombiren von Zähnen; leider hat es die unangenehme Eigenschaft, schwarz anzulaufen; man gebraucht es auch als Kitt für Glasröhren und zum Abdruck von Gravirungen.

Silberamalgam kommt als Mineral namentlich schön in Moschellandsberg in der Pfalz vor, und krystallisirt im regulären System. Künstlich erhält man es als Silberbaum (*arbor Dianae*), wenn man Quecksilber in eine Lösung von Silbernitrat giesst. Die Zusammensetzung desselben, sowie des natürlichen Amalgams, ist eine sehr wechselnde.

Erhitzt man Silberamalgam auf 440°, so bleibt die Verbindung $HgAg_{13}$ zurück (de Souza).

Quecksilber und Wasserstoff.

(164) Ein Hydrogeniumamalgam entsteht, wenn man Zinkamalgam (1 bis 2 Proc. Zink enthaltend) mit dem gleichen Volumen einer Lösung von Platinigamwasserstoffsäure oder Goldchlorid oder Palladiumchlorür, unter Kühlung und bei Luftabschluss schüttelt und die Masse in verdünnter Salzsäure einträgt. Die rückständige Masse wird mit Wasser ausgewaschen. Das Hydrogeniumamalgam bildet eine metallglänzende Masse, welche specifisch leichter als Quecksilber ist und stark reducirend wirkt.

Quecksilber und Sauerstoff.

(165) Diese Elemente bilden zwei Verbindungen:

Quecksilberhemioxyd . . . . . Hg_2O,
Quecksilbermonoxyd . . . . . HgO.

Quecksilberhemioxyd oder Mercurooxyd, Hg_2O. Diese Verbindung, welche auch Quecksilberoxydul genannt wird, erhält man durch Einwirkung eines Alkalis auf ein Mercurosalz als braunschwarzes, Pulver, das durch das Licht, gelindes Erhitzen und verschiedene Salzlösungen in Metall und Monoxyd zerlegt wird. Nach O. v. d. Pforten[1]) enthält das Mercurooxyd stets Mercurioxyd und Quecksilber. An der Luft nimmt das Gewicht der Verbindung, in Folge Sauerstoffauf-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 21.



nahme, zu. Diese Oxydation wird durch Wasser begünstigt. C. Barfoed[1]) fand in einem durch Natronlauge gebildeten Niederschlag 81 Proc. Quecksilberoxydul; derselbe bestätigt ebenfalls die Oxydation des Niederschlages bei Luftzutritt.

Mischt man alkoholische Lösungen von Mercuronitrat und Aetzkali, welche auf — 40° abgekühlt sind, so bildet sich ein hell bernsteingelber Niederschlag, der wahrscheinlich aus Mercurohydroxyd, $Hg_2(OH)_2$, besteht, und bei Erhöhung der Temperatur eine grünliche Farbe annimmt[2]).

Fügt man zu überschüssiger Kalilauge Quecksilberchloridlösung, so erhält man nach Rammelsberg[3]), nach dem Auswaschen und Trocknen des Niederschlages an der Luft, wasserfreies Quecksilberoxyd, welches bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakgas aufnimmt und in die Verbindung $2HgO.NH_3$ übergeht, die luftbeständig ist.

Quecksilbermonoxyd oder Mercurioxyd, HgO, war schon Geber bekannt, welcher es durch längeres Erhitzen von Quecksilber darstellte; später war es unter dem Namen *mercurius praecipitatus per se* bekannt. Dass dieselbe Verbindung auch entsteht, wenn man eine Lösung von Quecksilber in Scheidewasser abdampft und den Rückstand erhitzt, wird von Raymund Lull erwähnt, der sie *mercurius praecipitatus ruber* nennt.

Wenn man Quecksilber in einem Kolben mit langem Hals längere Zeit gerade zum Sieden erhitzt, so bedeckt es sich allmälig mit Schuppen des rothen Oxydes. Im grossen gewinnt man es durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Quecksilber und Quecksilbernitrat, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und erhält es so in lebhaft ziegelrothen Krystallschuppen, die bei 4° das specif. Gew. 11,136 haben (Joule und Playfair). Fällt man die Lösung eines Mercurisalzes mit Natronlauge, so erhält man Mercurihydroxyd, $Hg(OH)_2$, als orangegelben amorphen Niederschlag, der, wenn getrocknet und gelinde erhitzt, dichter wird, über 100° Wasser abgiebt und sich bei 175° vollständig in das Oxyd verwandelt[4]). Quecksilberoxyd ist ein heftiges Gift, schmeckt unangenehm metallisch, reagirt alkalisch und ist etwas in Wasser löslich. Erhitzt man es, so wird es zinnoberroth und dann violettschwarz, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Bei Rothgluth zerfällt es in seine Elemente, welche sich beim Abkühlen zum Theil wieder verbinden, wodurch das Quecksilber zähflüssig wird, sich aber leicht durch verdünnte Salpetersäure reinigen lässt.

Erhitzt man das Oxyd mit Schwefel, so tritt Explosion ein, und

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 1888, S. 38. — [2]) Bird, Amer. Chem. Journ. 8, 426. — [3]) Sitzungsberichte d. Berliner Akademie 1888, S. 173. — [4]) Carnelley, Proc. Chem. Soc. 1887, p. 111.



schmelzendes Natrium zersetzt es unter heftiger Feuererscheinung. Man benutzt das Quecksilberoxyd in der Medicin und in der chemischen Analyse.

Salze des Quecksilbers.

(166) Quecksilber bildet zwei Reihen von Salzen, welche den beiden Oxyden entsprechen und als Mercurosalze und Mercurisalze unterschieden werden.

Mercurosalze.

Mercurochlorid oder Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2 [1]), findet sich in Moschellandsberg, Idria, Almaden und anderen Orten als Quecksilberhornerz in rhombischen Krystallen. Das künstlich dargestellte Chlorür ist lange bekannt und scheint schon im 16. Jahrhundert als Arzneimittel gebraucht worden zu sein und wurde mit den Namen *Draco mitigatus*, *Manna metallorum*, *Aquila alba* oder *Mercurius dulcis* bezeichnet. Später erhielt es den Namen Calomel (*καλομελας*, schön schwarz), wohl, weil es von Alkalien geschwärzt wird.

Mercurochlorid bildet sich durch directe Vereinigung seiner Elemente, sowie wenn man eine verdünnte Lösung von Mercuronitrat mit Salzsäure oder Kochsalz fällt; um zu verhindern, dass basisches Nitrat mit niedergerissen wird, muss man einen Ueberschuss von Salz anwenden und die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit erwärmen. Man erhält es so als gelblich weisses, schweres Pulver. Gewöhnlich wird Calomel durch Sublimation eines innigen Gemenges von Mecurichlorid und Quecksilber im richtigen Verhältniss gewonnen, und man erhält ihn so als durchscheinende, glänzende, krystallinische Masse, welche mit Wasser sehr fein zerrieben, geschlemmt und gewaschen wird. Er ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, hat das specif. Gew. 6,56, verdampft bei Rothgluth ohne zu schmelzen und bildet einen farblosen Dampf, dessen specif. Gew. 8,21 ist (Deville und Troost), entsprechend dem Volumgewicht 117,59, während die Formel Hg_2Cl_2 235,17 verlangt; es scheint hieraus hervorzugehen, dass Calomel beim Verdampfen in das Metall und Mercurichlorid zerfällt, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. Erlenmeyer beobachtete, dass im so erhaltenen Sublimat etwas Mercurichlorid und Quecksilberkügelchen enthalten sind [2]), und Debray [3]) fand, dass, wenn man in den in einem Platingefäss auf 440° erhitzten Dampf einige Secunden eine vergoldete Silberröhre taucht, durch die kaltes Wasser fliesst, sich darauf ein

[1]) Nach M. Fileti (Journ. f. prakt. Chem. 51, 197) kommt der Verbindung die Formel HgCl zu, welche Annahme mit den Untersuchungen von Victor Meyer und W. Harris (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 1482) über den Molecularzustand des Dampfes im Widerspruch steht. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 131, 124. — [3]) Compt. rend. 83, 330.

graues Pulver absetzt, welches aus Calomel mit fein vertheiltem Quecksilber besteht. Nach Debray ist jedoch die Dissociation nur sehr gering, zu welcher Annahme auch Marignac durch die Bestimmung der Verdampfungswärme des Mercurochlorides kam, und wie Fileti gezeigt hat, wird sie ganz aufgehoben, wenn ein Gemisch derselben mit Mercurichlorid verdampft, indem sich dann auf der vergoldeten Röhre keine Spur von Quecksilber abscheidet. Es scheint demnach, dass dem Mercurochlorid die Molecularformel $HgCl$ zukommt [1]).

Mercurochlorid wird von concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen zersetzt; Natronlauge verwandelt es in Mercurooxyd und kochende Salzsäure in Quecksilber und Mercurichlorid.

Calomel ist ein wichtiges Arzneimittel; der auf nassem Wege bereitete ist wegen seiner feinen Vertheilung wirksamer als der gewöhnliche; bei seinem Gebrauch hat man manchmal sehr heftige Wirkungen beobachtet, weshalb man annahm, er enthalte basisches Mercuronitrat. Wie aber Schaer gezeigt hat, spaltet sich Calomel bei Gegenwart alkalisch reagirender Substanzen, sowie Salzen, wie Kochsalz, Salmiak u. s. w. leicht in Aetzsublimat und Quecksilber, und die heftigen Wirkungen beruhen wohl auf der Bildung des Aetzsublimates, der jedenfalls bei fein vertheiltem Calomel leichter entsteht. Mercurojodid verhält sich dem Calomel ähnlich [2]).

Mercurobromid, Hg_2Br_2, hat grosse Aehnlichkeit mit Calomel und wird durch Fällen von Mercuronitrat mit Bromwasserstoff oder Kaliumbromid als ein schwerer, weisser Niederschlag und durch Sublimation von Mercuribromid und Quecksilber in glänzenden Nadeln erhalten, die bei Rothgluth sich verflüchtigen und einen Dampf von dem specif. Gew. 10,14 geben (Mitscherlich).

Mercurojodid, Hg_2J_2, entsteht, wenn man Jod oder Mercurijodid mit Quecksilber im richtigen Verhältniss unter Zusatz von etwas Alkohol zusammenreibt oder eine Lösung von Mercuronitrat mit Kaliumjodid fällt. Es ist ein grünes Pulver, das etwas in Wasser löslich ist und beim Aufbewahren allmälig, beim Erhitzen schnell in Mercurijodid und Quecksilber zerfällt. Nach Yvon [3]) erhält man es in gelben Krystallen, wenn man gleiche Molecüle Jod und Quecksilber in einer Retorte im Sandbade nicht höher als 250° erhitzt. Dieselben gehören dem rhombischen System an, werden beim Erhitzen auf 70° roth, bei 220° granatroth, schmelzen bei 290° zu einer schwarzen Flüssigkeit, welche bei 310° siedet. Es sublimirt schon bei 190° und zersetzt sich beim plötzlichen Erhitzen. Das pulverförmige Mercurojodid wird in der Medicin gebraucht.

---

[1]) Gazz. chim. 1881, p. 341. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 675. — [3]) Compt. rend. 76, 1607.



Mercurofluorid, Hg_2F_2, ist in Wasser löslich und bildet gelbe, undeutliche Krystalle.

Mercurochlorat, $Hg_2(ClO_3)_2$, erhält man durch Lösen von frisch gefälltem Mercurooxyd in Chlorsäure und Verdunsten über Schwefelsäure in schönen, rhombischen Prismen, die, auf 250° erhitzt, in Mercurichlorid, Mercurioxyd und Sauerstoff zerfallen und mit brennbaren Körpern erhitzt heftig explodiren.

Mercuroperchlorat, $Hg_2(ClO_4)_2 + 6\,H_2O$, erhält man in zerfliesslichen Nadeln, wenn man Mercurioxyd in wässeriger Perchlorsäure löst und abdampft.

Mercurosulfat, Hg_2SO_4, bildet sich, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit überschüssigem Quecksilber erhitzt oder Mercuronitrat mit Schwefelsäure fällt; es ist ein schweres, krystallinisches Pulver, das beim schwachen Glühen schmilzt und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Aus seiner Lösung in verdünnter Salpetersäure wird es durch Schwefelsäure fast vollständig gefällt; in heisser Schwefelsäure ist es löslich; beim Erkalten scheidet sich ein Theil aus und der andere auf Zusatz von Wasser.

Mercuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2$ [1]), bildet sich bei der Einwirkung von kalter oder schwach erwärmter, verdünnter Salpetersäure auf Quecksilber, während heisse Salpetersäure, namentlich wenn sie im Ueberschuss vorhanden ist, Mercurinitrat bildet. Bergman machte zuerst bestimmt auf die Verschiedenheit der so erhaltenen Lösungen aufmerksam, und der damals herrschenden Ansicht nach nahm man an, dass bei der Auflösung des Metalles in kalter Salpetersäure weniger Phlogiston weggehe, als in heisser, während man es später dahin erklärte, dass in der ersteren das Quecksilber schwächer oxydirt sei als in der letzteren.

Mercuronitrat krystallisirt in monoklinen Tafeln oder Säulen, welche zwei Molecüle Krystallwasser enthalten, die es beim Liegen an der Luft oder über Schwefelsäure verliert. In wenig warmem Wasser löst es sich auf; bei Zusatz von mehr Wasser bilden sich basische Salze; es ist leicht in sehr verdünnter Salpetersäure löslich; diese Lösung färbt die Haut purpurn und dann schwarz.

Bei längerer Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber entsteht neben dem normalen Nitrat auch das basische Doppelsalz $Hg_2(NO_3)_2 + Hg_2(OH)NO_3$, welches in langen, dünnen, rhombischen Prismen krystallisirt. Wenn man dieses oder das normale Salz mehrere Stunden mit Quecksilber unter Ersatz des verdampfenden Wassers kocht und erkalten lässt, so krystallisiren farblose, grosse, harte, glänzende, trikline Säulen von der Formel $Hg_2(NO_3)_2$

---

[1]) Canzoneri (Gazz. chim. ital. 1894) bestätigte durch Versuche die Formel $Hg(NO_3)_2$ gegenüber $HgNO_3$.



$+ 4 Hg_2(OH)NO_3$. Durch die längere Einwirkung von kaltem Wasser auf die verschiedenen Mercuronitrate erhält man das gelbe krystallinische Salz $Hg_2(OH)NO_3$, das beim Kochen mit Wasser in Quecksilber und Mercurinitrat zerfällt.

Mercurocarbonat, Hg_2CO_3, wird durch Fällen des Nitrates durch saures Kaliumcarbonat erhalten; um beigemischtes basisches Nitrat zu entfernen, nimmt man das Kaliumcarbonat im Ueberschuss und lässt einige Tage stehen. Mercurocarbonat ist ein gelbes Pulver, welches bei 130° in Kohlendioxyd, Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt (Lefort).

Mercurisalze.

(167) Mercurichlorid, $HgCl_2$. Dieses Salz, welches sich beim Erhitzen von Quecksilber in Chlor bildet, wurde von Geber nach folgender Vorschrift dargestellt: „*Argentum vivum sic sublima. Sume de eo libram unam, vitrioli rubificati libras duas, aluminis rochae calcinati libram unam, et salis communis libram semis, et salis petrae quartem partem, et incorporatum sublima, et collige album, densum, clarum et ponderosum, quod circa vasis sponditia inventum fuerit, et serva, ut tibi de aliis scripsimus. Sed si in prima sublimatione inventum fuerit turbidum vel immundum, quod tibi accidere poterit propter tuam negligentiam, illud cum eisdem fecibus noveris iterum sublimare, et serva.*“ In ganz ähnlicher Weise wurde diese als Aetzsublimat oder *Mercurius sublimatus corrosivus* bezeichnete Verbindung später im Grossen gewonnen, indem man ein inniges Gemisch von 3 Thln. Quecksilber, 2 Thln. Kochsalz, 2 Thln. Salpeter und 4 Thln. calcinirtem Eisenvitriol erhitzte:

$$Hg + 2 NaCl + 2 KNO_3 + Fe_2S_2O_9 =$$
$$HgCl_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + Fe_2O_3 + 2 NO_2.$$

Das dabei auftretende Stickstoffperoxyd wurde in Wasser condensirt, und dieses Sublimatwasser benutzte man zur Darstellung von Quecksilberoxyd. Zur Zeit des Basilius Valentinus war Aetzsublimat schon Handelswaare; er hielt bereits Salzsäure für einen seiner Bestandtheile und wusste, dass aus seiner Lösung Eisen Quecksilber niederschlägt. Er sagt darüber: „*Recipe Mercurii sublimati*, wie man ihn bei den Krämern zu kauffen pfleget, und vom Vitriol und Saltz sublimirt worden; denn der ☿ führet die *quintam essentiam spiritus salis* in der *sublimation* mit auf. Den *Mercurium sublimatum* reibe gar klein, leg ihn auf ein Eisenblech ganz dünn aus einander gebreitet in Keller, lass es etliche Tag und Nacht stehen, so fleusst ein Wasser davon, auch *revificirt* sich der ☿.“

Wegen seiner heftigen Eigenschaften wurde der Aetzsublimat auch *Draco* genannt, und da er den regulinischen Zustand vieler Metalle vernichtet, als *mors* oder *malleus metallorum* bezeichnet.

Die jetzt noch gebräuchliche Darstellung, ein Gemisch von Mercurisulfat und Kochsalz der Sublimation zu unterwerfen, rührt von Kunkel her, der in seinem „Laboratorio chymico“, 1760, sagt: „Der beste *Mercurius sublimatus*, so in der *Chymie* zu gebrauchen und mir gefallen, ist dieser, wann ich ein recht hoch von aller *Phlegma* geschiedenes *Oleum Vitrioli* nehme, mit dem *Mercurio vivo ana*, oder so es nicht wohl rectificiret, ein Theil *Mercurii* und anderthalb Theil des *Olei*, und ziehe solch *oleum* davon, bis der *Mercurius* aller *coaguliret* ist. Diesen weissen *Praecipitat* mit *Sale communi ana sublimiret*, giebt einen schönen *corrosivischen Sublimat.*“

Fabrikmässig gewinnt man das Mercurichlorid durch Erhitzen eines Gemisches von gleichen Theilen trockenem Kochsalz und Mercurisulfat; da letzteres schwierig frei von Mercurosalz erhalten werden kann, so setzt man zu dem Gemisch $^1/_{10}$ Braunstein, um die Bildung von Calomel zu verhindern. Die Sublimation wird in grossen, flachen Glaskolben vorgenommen, welche man erst bis an den Hals in Sand eingegraben gelinde erhitzt, um alle Feuchtigkeit auszutreiben. Dann nimmt man so viel Sand weg, dass nur die Hälfte der Kolben davon umgeben ist, und erhitzt stärker, bis alles Chlorid sublimirt ist. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Kolben und nimmt das Product heraus.

Mercurichlorid bildet farblose, rhombische Krystalle; im Handel kommt es gewöhnlich in durchscheinenden, krystallinischen Krusten vor.

100 Thle. Wasser lösen (Poggiale):

bei.	10°	20°	50°	80°	100°
$HgCl_2$ . . .	6,57	7,39	11,34	24,3	53,96

Es löst sich in etwa 3 Thln. Alkohol und 4 Thln. Aether; schüttelt man die wässerige Lösung mit Aether, so entzieht derselbe es dem Wasser; auch in vielen ätherischen Oelen ist es löslich.

Aus seinen Lösungen krystallisirt es in Nadeln oder zugeschärften vierseitigen Prismen. Es löst sich auch ohne Zersetzung in heisser, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Sein specifisches Gewicht ist 5,403 (Karsten); es schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich leichter als Calomel[1]); sein Dampf hat das specif. Gew. 9,8 (Mitscherlich), entsprechend dem Volumgewicht 135,27.

Der Aetzsublimat schmeckt scharf metallisch und ist ein heftiges Gift, das in der Medicin äusserlich und auch innerlich bei Syphilis angewendet wird. Man benutzt ihn auch zum Präserviren anatomischer Präparate, ausgestopfter Thiere u. s. w.

---

[1]) Faraday hat zuerst nachgewiesen, dass das Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, welche Thatsache neuerdings durch Versuche von Arctowski (Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 167) bestätigt wurde.



(168) Mercurichlorid bildet mit vielen anderen Chloriden schön krystallisirende Verbindungen, wie mit den Chloriden der Alkalimetalle, welche folgende Doppelchloride bilden:

$KCl + HgCl_2 + H_2O$, $2NaCl + HgCl_2$,
$2KCl + HgCl_2 + H_2O$, $2NaCl + 2HgCl_2 + 3H_2O$.
$KCl + 2HgCl_2 + 2H_2O$.

$NH_4Cl + HgCl_2$,
$2NH_4Cl + HgCl_2$,
$2NH_4Cl + 3HgCl_2 + 4H_2O$.

Dieselben sind leichter in Wasser löslich als Mercurichlorid, was schon frühe bekannt war; die medicinischen Chemiker nannten das durch Auflösen gleicher Theile von Quecksilberchlorid und Salmiak und Abdampfen erhaltene Salzgemisch *Sal Alembroth* oder Salz der Kunst, Weisheit oder Wissenschaft.

1 Mol. Quecksilberchlorid löst sich in 2 Mol. Chlorwasserstoff vom specif. Gew. 1,158 beim gelinden Erwärmen unter Erhitzen auf und beim Erkalten scheidet sich die Verbindung $HgCl_2 + 2HCl$ aus, beim stärkeren Erhitzen entsteht die Verbindung $2HgCl_2 + HCl$; dieselben verlieren an der Luft ihre Salzsäure[1]).

G. Neumann[2]) beschreibt eine Chloroquecksilbersäure von der Zusammensetzung $HgCl_3 . HCl$, welche in langen, durchsichtigen, farblosen Nadeln krystallisirt. Derselbe untersuchte auch die Bromo- und Jodquecksilbersäuren.

Ueber Löslichkeit des Sublimates in Kochsalzlösungen liegen folgende Angaben von Homeyer und Ritsert[3]) vor:

Gehalt der NaCl-Lösung in Proc.	100 g Chlornatriumlösung lösen:		
	bei 15°	bei 65°	bei 100°
26 (ges.)	128 g $HgCl_2$	152 g $HgCl_2$	208 g $HgCl_2$
25 „	120 „ „	142 „ „	196 „ „
10 „	58 „ „	68 „ „	110 „ „
5 „	30 „ „	36 „ „	64 „ „
1 „	14 „ „	18 „ „	48 „ „
0,5 „	10 „ „	13 „ „	44 „ „

Erhitzt man Phosphorpentachlorid mit Quecksilberchlorid auf 200 bis 220°, so sublimirt die Verbindung $3HgCl_2 + 2PCl_5$ in schön glänzenden Nadeln, welche leicht schmelzen; derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von Calomel mit Phosphorchlorid:

$$7PCl_5 + 3Hg_2Cl_2 = 2(3HgCl_2 + 2PCl_5) + 3PCl_3.$$

Mercurichlorid bildet auch eine Reihe basischer Salze oder Oxychloride. Kocht man das rothe Oxyd mit einer Lösung von Sublimat

[1]) John Davy, Phil. Trans. 1822, p. 357. — [2]) Monatshefte f. Chem. 1889, S. 10. — [3]) Pharm. Zeitschr. 1888, S. 33.

und filtrirt, so scheidet sich über 60° ein Gemisch verschiedener basischer Chloride aus; die davon abgegossene Lösung liefert dann gelbliche, monokline Nadeln von $2\,HgCl_2 + HgO$, die in Alkohol unlöslich sind und dadurch von mit ausgeschiedenem Sublimat getrennt werden können. Setzt man einen Raumtheil einer kalt gesättigten Lösung von saurem Kaliumcarbonat zu vier Raumtheilen kalter Sublimatlösung, so erhält man zuerst einen gelben Niederschlag, der beim Stehen in der Flüssigkeit roth, purpur oder violett wird, bald amorph, bald krystallinisch ist, die Zusammensetzung $HgCl_2 + 2\,HgO$ hat und mit Kali gelbes Oxyd giebt. Dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen von rothem Oxyd mit überschüssiger Sublimatlösung als pechschwarzer, krystallinischer Niederschlag, welcher mit Kali rothes Oxyd liefert. Mischt man gleiche Raumtheile kalt gesättigter Lösungen von Sublimat und saurem Kaliumcarbonat, so scheidet sich das Oxychlorid, $HgCl_2 + 3\,HgO$, in glänzenden, goldgelben Blättchen aus. Ausser diesen kennt man noch verschiedene sauerstoffreichere Oxychloride.

Mit der Untersuchung der Oxychloride hat sich H. Thümmel[1]) weiterhin eingehend beschäftigt, nach welchem nur fünf einheitliche Verbindungen existiren: $HgO\,.\,2\,HgCl_2$ (Quecksilberoxydichlorid); $HgO\,.\,HgCl_2$ (Quecksilberoxymonochlorid); $2\,HgO\,.\,HgCl_2$ (Quecksilberdioxychlorid); $3\,HgO\,.\,HgCl_2$ (Quecksilbertrioxychlorid); $4\,HgO\,.\,HgCl_2$ (Quecksilbertetraoxychlorid).

Mercuribromid, $HgBr_2$. Quecksilber verbindet sich mit Brom unter Wärmeentwickelung und Mercurioxyd löst sich in heisser Bromwasserstoffsäure auf. Das Bromid krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättchen und aus Alkohol in rhombischen Nadeln oder Prismen und lässt sich leicht sublimiren.

Mercurijodid, HgJ_2, entsteht, wenn man die beiden Elemente im richtigen Verhältniss mit etwas Alkohol zusammenreibt, als rothes, krystallinisches Pulver. Setzt man die Jodkaliumlösung zu Sublimat, so entsteht zuerst ein gelblicher Niederschlag, der ziemlich rasch scharlachroth wird und sich in überschüssigem Kaliumjodid und in Sublimatlösung leicht löst.

Aus einer heissen, mässig verdünnten Lösung von Kaliumjodid, aus kochendem Alkohol oder heisser Salzsäure krystallisirt es in diamantglänzenden, rothen, rhombischen Prismen oder Pyramiden, welche sich bei 150° rein gelb und bei 230° tief orange färben. Es schmilzt bei 238°, siedet bei 239 bis 359° (Carnelley und Williams) und verdichtet sich beim Erkalten in gelben, rhombischen Prismen oder Tafeln, welche wieder sehr leicht in die rothe Modification übergehen, gewöhnlich von selbst beim Erkalten oder beim Erschüttern oder Ritzen, wobei sich unter Wärmeentwickelung rothe

---

[1]) Arch. Pharm. 1889, S. 227.



Pseudomorphosen bilden. Wie Berthelot[1]) gezeigt hat, kann das gelbe Jodid in Berührung mit der geringsten Spur eines Krystalles des rothen Jodids in das rothe Jodid übergeführt werden. Dieser Vorgang ist mit einer Wärmeentwickelung von 3 Cal. für HgJ_2 verbunden. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist 15,6 bis 16,2 (Mitscherlich), was dem Volumgewicht 225,9 entspricht.

Es ist sehr wenig in Wasser löslich, aber löst sich in vielen wässerigen Säuren, Ammoniaksalzen, Quecksilbersalzen und Jodiden, mit denen es lösliche Doppelsalze bildet. Fügt man zu einer alkoholischen, auf 50° erwärmten Lösung von Kaliumtrijodid eine kalte Sublimatlösung und dann Wasser, so erhält man einen braunen, krystallinischen Niederschlag von Quecksilberperjodid, HgJ_6. Mischt man beide Lösungen heiss und lässt langsam erkalten, so erhält man rhombische Tafeln, gemischt mit rothem und gelbem Jodid. Das Quecksilberperjodid besitzt im hohen Grade die optischen Eigenschaften des Turmalins (Bd. I, § 638) und verliert sehr leicht Jod.

Mercurifluorid, $HgF_2 + 2H_2O$, entsteht bei Einwirkung von überschüssiger Flusssäure auf das Oxyd als eine weisse, krystallinische Masse, die bei 50° sich unter Bildung des gelben Oxyfluorides, $HgF(OH)$, zersetzt, das auch entsteht, wenn man Quecksilberoxyd mit nicht überschüssigem Fluorwasserstoff behandelt. Beim langsamen Verdunsten erhält man es in dunkelgelben Krystallen.

Mercurichlorat, $Hg(ClO_3)_2 + H_2O$, bildet sich beim Auflösen von Mercurioxyd in warmer Chlorsäure und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, rhombischen Pyramiden. Beim Zusammenreiben mit brennbaren Körpern entzündet es sie ohne Explosion, und beim Erhitzen zerfällt es in Calomel, Aetzsublimat und Sauerstoff.

(169) Mercurisulfat, $HgSO_4$. Dieses Salz war schon im 14. Jahrhundert bekannt und wurde durch Erhitzen von Quecksilber mit Vitriolöl erhalten. Um ein von Mercurosalz freies Präparat zu bekommen, muss man Quecksilber mit der anderthalbfachen Menge Schwefelsäure bis zur Trockne erhitzen. Man erhält so eine weisse, undurchsichtige Masse. Aus überschüssiger Schwefelsäure krystallisirt es in silberglänzenden, sternförmig gruppirten Blättchen. Es färbt sich beim jedesmaligen gelinden Glühen gelb und roth und zerfällt erst bei starker Rothgluth in Quecksilber, Sauerstoff, Schwefeldioxyd und Mercurosulfat. Kochendes Wasser verwandelt es in das basische Salz, Hg_3SO_6, welches ein schweres, citronengelbes Pulver ist, welches sich beim Erhitzen vorübergehend roth färbt und sich in 2000 Thln. kaltem und 600 Thln. kochendem Wasser löst. Dieses Salz wird schon von Basilius Valentinus beschrieben und von den medicinischen Chemikern *Turpethum minerale* genannt.

[1]) Compt. rend. 117, 827.



Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$. Basilius Valentinus, welcher dieses Salz zu den Vitriolen stellte, erhielt es auf folgende Weise: „*Vitriolum Mercurii* wird leichtlich gemacht mit einem *aqua fort* aus Salpeter und Alaun *destillirt ana*, so er darinnen *solviret* wird, so schiessen Crystallen einem Vitriol ganz gleich; dasselbe wird *abluirt*, und mit *Spiritu Vini*, so zuvor mit seinem *Sale Tartari retificirt*, alsdann purificirt und zu süssem Oehl gemacht, ist eine edle Medicin *ad Luem Gallicam*, curiret alte Schäden, Schwindsucht, Harn-Winde, die Gicht, und viele Krankheiten jagt sie aus dem menschlichen Leibe.“

Um dieses Salz, das später Quecksilbersalpeter genannt wurde, darzustellen, kocht man Quecksilber mit Salpetersäure, bis Kochsalz eine Probe nicht mehr fällt. Beim Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure scheiden sich grosse Krystalle von $2\,Hg(NO_3)_2 + H_2O$ ab; dasselbe Salz, welches sehr zerfliesslich ist, wird auf Zusatz von starker Salpetersäure zu der concentrirten Lösung als Krystallbrei erhalten. Die Mutterlauge der grossen Krystalle ist dickflüssig und hat die constante Zusammensetzung $Hg(NO_3)_2 + 2\,H_2O$; die Lösung färbt, wie schon Libavius angiebt, die Haut dunkelroth.

Beim Eindampfen scheidet sich das basische Salz $2\,Hg(NO_3)OH + H_2O$ in langen, wasserhellen Säulen aus, die metallisch, aber nicht sauer schmecken. Wäscht man es mit Wasser, so bilden sich basischere Salze und zuletzt bleibt Quecksilberoxyd zurück.

Die Phosphate des Quecksilbers sind weisse, schwere Niederschläge; Borate dieses Metalles existiren nicht, und ebenso wenig kennt man Quecksilbersilicate.

(170) Carbonate des Quecksilbers. Man kennt nur basische Salze; fügt man eine Lösung des Nitrates zu einem Ueberschuss von saurem Kaliumcarbonat, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag von $HgCO_3 + 2\,HgO$, und verfährt in derselben Weise mit einer Soda- oder Potaschelösung, so entsteht ein amorpher, ockerbrauner Niederschlag von $HgCO_3 + 3\,HgO$. Die Constitution dieser Salze lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$$CO{<}{{O-Hg-O}\atop{O-Hg-O}}{>}Hg \qquad CO{<}{{O-Hg-O-Hg}\atop{O-Hg-O-Hg}}{>}O$$

Mercuricyanid, $Hg(CN)_2$. Diese Verbindung wurde von Scheele entdeckt, welcher sie durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser erhielt. Sie bildet sich auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in verdünnter Blausäure und beim Kochen von 1 Thl. gelbem Blutlaugensalz mit 2 Thln. Quecksilbersulfat und 8 Thln. Wasser:

$$2\,K_4Fe(CN)_6 + 7\,HgSO_4 = 6\,Hg(CN)_2 + 4\,K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + Hg.$$

Mercuricyanid ist in 8 Thln. kaltem Wasser löslich und krystallisirt aus einer heissen Lösung in weissen Nadeln oder durchsichtigen,

quadratischen Säulen, welche in absolutem Alkohol unlöslich sind. Seine wässerige Lösung nimmt leicht Quecksilberoxyd auf und aus der alkalisch reagirenden Lösung erhält man kleine Nädelchen des Oxycyanids, $Hg_2O(CN)_2 = CN—Hg—O—Hg—CN$. Mercuricyanid wird von Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff unter Freiwerden von Blausäure zersetzt, aber nicht von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Mit vielen anderen Salzen bildet es krystallisirte Doppelverbindungen. Durch Einwirkung von Ammoniak unter geeigneten Bedingungen erhielt Varet[1]) Verbindungen von der Zusammensetzung $Hg(CN)_2 + 2NH_3$ und $Hg(CN)_2 + NH_3$. Aus wässeriger Lösung entsteht durch Krystallisation unterhalb 0° das Hydrat $Hg(CN)_2 + 2NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ und $Hg(CN)_2 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Mercuricyanat, $Hg(OCN)_2$, und Mercurithiocyanat, $Hg(SCN)_2$, sind weisse, krystallinische Niederschläge. Um das letztere darzustellen, fällt man eine Lösung von Ammoniumthiocyanat mit einem Ueberschuss von Aetzsublimat. Man benutzt die Verbindung zur Darstellung der Pharaoschlangen und rührt den trockenen Niederschlag mit Gummiwasser zu einer dicken, plastischen Masse an, aus welcher man kurze Stängelchen formt, die man trocknet. Entzündet man sie an einem Ende, so verbrennen sie mit blauer Schwefelflamme unter bedeutender Aufblähung zu einem schlangenähnlichen Gebilde. Der so erhaltene Rückstand liefert beim anhaltenden Erhitzen Mellon (Bd. I, § 545). Diese Erscheinung wurde zuerst 1820 von Wöhler beobachtet, als er in Marburg studirte[2]); er sagt darüber: „Erhitzt man es gelinde, so schwillt es plötzlich, sich gleichsam aus sich selbst in wurmartigen Gestalten windend, um das Vielfache seines vorigen Umfanges auf."

Quecksilber und Schwefel.

(171) Mercurisulfid oder Zinnober, HgS, kommt gewöhnlich in Schieferfelsen, seltener in Porphyr und Granit vor und findet sich in Idria, Almaden, in der Pfalz, Kärnthen, Ungarn, Siebenbürgen, Toscana, im Ural und Altai, in China, Japan, Peru und Californien, in Colorado, Mexico, Chili u. s. w. Er bildet meist kleine, hexagonale trapezoëdrisch-tetartoëdrische Krystalle oder kommt in dichten und körnigen Massen vor, welche cochenilleroth, braun oder bleifarbig, durchscheinend oder undurchsichtig sind und Metallglanz oder Diamantglanz haben.

Theophrast erwähnt dieses Mineral zuerst als κιννάβαρις; mit diesem Worte wurde aber später auch das Drachenblut bezeichnet, wie

[1]) Raoult Varet, Compt. rend. 107, 1000; 109, 809, 941; 112, 1312. — [2]) Hofmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 3135.



bei Plinius, welcher es *cinnabaris*, den Zinnober aber, welcher, wie schon erwähnt, häufig mit Mennige verwechselt wurde, *minium* nennt.

Der Zinnober wurde schon frühe als Malerfarbe benutzt; H. Davy fand ihn im Anstrich der Zimmer eines antiken Gebäudes.

Die künstliche Darstellung dieser Verbindung wird zuerst von Geber, der sie unter dem Namen *Usifur* aufführt, beschrieben: „*Sulfur Mercurio associatum et assatum per sublimationem fit usifur.*"

Im Anfang des 17. Jahrhunderts fand Turquet de Mayerne, dass beim Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefel ein schwarzer Körper entsteht, und W. Harris zeigte 1689, dass man es auch durch inniges Zusammenreiben von trockenem Schwefel und Quecksilber darstellen könne. Dieser *Aethiops mineralis* wurde als Arzneimittel verwandt und 1757 schlug J. C. Jacobi zu demselben Zweck das aus einer Quecksilberlösung durch eine Auflösung von Schwefel in Aetzlauge gefällte, unter dem Namen *Pulvis hypnoticus*, vor.

Dass man auch Zinnober auf nassem Wege erhalten kann, fand G. Schulz 1687; er erhielt ihn durch fortgesetztes Zusammenschütteln von Quecksilber mit Boyle's flüchtiger Schwefeltinctur; Baumé zeigte dann 1773, dass sie auch den schwarzen Niederschlag, den dieselbe in einer Quecksilberlösung erzeugt, allmälig in Zinnober umwandelt.

Die Schwierigkeit, den Unterschied zwischen dem schwarzen und rothen Schwefelquecksilber zu erklären, wurde durch die Umwandlung des einen in das andere noch erhöht. Stahl glaubte, das schwarze enthalte mehr Schwefel als das rothe; andere nahmen an, in dem letzteren sei der Schwefel fester gebunden als in dem ersteren, oder auch, dass beide geschwefelte Quecksilberoxyde seien und Zinnober die höhere Oxydationsstufe bilde, während Berthollet den Zinnober als Schwefelquecksilber und das schwarze als Schwefelwasserstoffquecksilber ansah. Erst später erkannte man, dass beide Körper dieselbe Zusammensetzung haben und der Unterschied darauf beruht, dass die schwarze Verbindung amorph und die rothe krystallinisch ist [1]).

Um Zinnober auf trockenem Wege zu gewinnen, setzt man nach der holländischen Methode Quecksilber zu einem Ueberschuss von geschmolzenem Schwefel und bringt die erkaltete und zerschlagene Masse in Thontöpfe, welche im Sandbad erhitzt werden, bis der überschüssige Schwefel verdampft ist; man bedeckt sie dann mit Eisenplatten, auf die sich der beim stärkeren Erhitzen sublimirende Zinnober absetzt.

In Idria bringt man ein Gemisch von 8 Thln. Schwefel und 42 Thln. Quecksilber in kleine Fässer, die innen mit Leisten ausgeschlagen sind, und lässt dieselben um ihre Axe drehen, bis ein braunes Pulver entstanden ist, welches man in eisernen Retorten destillirt, die mit einem Helm versehen und durch einen Vorstoss mit einer Vor-

---

[1]) J. N. Fuchs, Ueber Amorphismus. Schweigg. Journ. 67 (1833).

lage verbunden sind. Der reinste Zinnober setzt sich im Helm ab; der weiterhin verdichtete ist mit Schwefel gemischt und wird nochmals destillirt. Das Sublimat wird sehr fein zerrieben, dann mit Natronlauge behandelt und schliesslich mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Der auf nassem Wege bereitete Zinnober hat eine viel feurigere Farbe, als der sublimirte, und kann auf verschiedene Weise gewonnen werden.

Nach Brunner[1]) reibt man 100 Thle. Quecksilber mit 38 Thln. Schwefelblumen mehrere Stunden zusammen, erhitzt den Quecksilbermohr mit 25 Thln. Kali und 150 Thln. Wasser auf 45° und rührt unter Zusatz des verdampfenden Wassers um; nach etwa acht Stunden fängt die Masse an sich zu röthen, und wenn sie die nöthige feurige Farbe erreicht hat, wäscht man sie schnell mit Wasser, da bei zu langer Einwirkung von Kali der Zinnober sich bräunt.

Firmenich[2]) erhitzt auf dem Wasserbade ein Gemisch von 5 kg Quecksilber, 2 kg Schwefel und 4,5 Liter einer Lösung von Kaliumpentasulfid, welches man durch Reduction von 20 Thln. Kaliumsulfat mit Kohle und Kochen des Products mit 3,5 Thln. Wasser und 15 Thln. Schwefel erhält. Diese Mischung wird in starke, verstopfte Flaschen gebracht und während des Erhitzens umgeschüttelt. Wenn nach drei bis vier Stunden sich ein braunes Pulver gebildet hat, lässt man langsam auf 50° abkühlen und digerirt bei dieser Temperatur einige Tage, bis das Product die richtige Farbe hat; man wäscht es mit Natronlauge, um Ueberschuss von Schwefel zu entfernen, dann mit Wasser und trocknet bei 60°.

Aus den Lösungen des Schwefelquecksilbers in Schwefelkalium (K_2S) oder Schwefelnatrium oder den Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden scheidet sich bei langsamer Zersetzung Zinnober in grossen Krystallen aus; erfolgt die Zersetzung rasch, so fällt amorphes Schwefelquecksilber nieder.

Der sublimirte Zinnober bildet manchmal deutliche, den natürlichen vollständig gleiche Krystalle, gewöhnlich eine faserige Masse von cochenillerother Farbe, die ein scharlachrothes Pulver giebt. Sein specifisches Gewicht ist 8,124 (Boullay) und seine Dampfdichte 5,51 bei 699° (Mitscherlich), woraus hervorgeht, dass Dissociation stattfindet, was von V. und C. Meyer bestätigt wurde, welche bei etwa 1500° die Zahl 5,39 erhielten, während für ein Gemenge von $Hg + Hg + S_2$ sich der Werth 5,34 berechnet. Bemerkenswerth ist, dass der Schwefel schon bei 669° im Zinnoberdampf als S_2 und nicht als S_6 vorhanden ist (s. Bd. I, § 202)[3]).

Zinnober wird von heisser Salpetersäure nicht angegriffen, aber Königswasser löst ihn leicht unter Abscheidung von Schwefel. In con-

[1]) Pogg. Ann. 15, 593. — [2]) Dingl. polyt. Journ. 172, 370. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1118.



centrirter Jodwasserstoffsäure löst er sich in der Kälte, in verdünnter beim Erwärmen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff (Kekulé).

Man benutzt den Zinnober als Malerfarbe, Druckfarbe, zum Färben von Siegellack u. s. w.; eine Verfälschung mit Mennige oder rothem Eisenoxyd kann man leicht erkennen, da reiner Zinnober beim Erhitzen vollständig sublimirt.

Das schwarze oder amorphe Mercurisulfid, welches in Californien als Mineral vorkommt [1]), entsteht, wie schon erwähnt, durch inniges Zusammenreiben von Schwefelblumen und Quecksilber; überschüssigen Schwefel kann man durch Kohlensulfid und einen Ueberschuss von Quecksilber durch verdünnte Salpetersäure ausziehen. Es bildet sich auch, wenn man die beiden Elemente gelinde zusammen erhitzt und bei mässigem Erhitzen von Zinnober bei Luftabschluss, während beim stärkeren Erhitzen wieder der letztere sublimirt. Lösungen der Polysulfide der Alkalimetalle bilden mit Quecksilber ebenfalls zuerst das schwarze Sulfid, welches auch erhalten wird, wenn man einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid zu der Lösung eines Mercurisalzes setzt; Mercurosalze liefern dabei ein Gemisch von Mercurisulfid und fein vertheiltem Quecksilber.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Mercurichlorid, so entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, der bei weiterer Einwirkung des Gases gelb und schliesslich schwarz wird. Der weisse Körper hat die Zusammensetzung $2HgS + HgCl_2$ und zerfällt bei der Sublimation in Zinnober und Aetzsublimat. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilbersulfid, oder von Natriumsulfocarbonat und Natriumthiosulfat auf Quecksilberchlorid. Durch Wechselwirkung von 1 Mol. Quecksilberchlorid mit 2 bis 5 Mol. Quecksilbersulfid bilden sich die den Oxychloriden entsprechenden Sulfochloride, welche gegen Salpetersäure beständig sind (Görcki).

Quecksilbersulfid verbindet sich auch mit den Sulfiden der Alkalimetalle. So erhält man, wenn man Mercurichlorid mit einer freies Alkali enthaltenden Lösung von Kaliumsulfid behandelt, eine klare Lösung, aus der sich beim Verdampfen sehr feine, seideglänzende Nadeln von $HgS + K_2S + 5H_2O$ absetzen; diese Verbindung ist sehr unbeständig und zerfällt beim Auswaschen in ihre Bestandtheile. Sie wurde zuerst von Brunner bei der Darstellung von Zinnober nach seiner Methode beobachtet, und auf ihrer Bildung beruht wohl die Umwandlung des schwarzen, amorphen Sulfids in krystallinischen Zinnober.

Die Darstellung von Mercurosulfid, dessen Existenz bestritten wurde, ist in neuester Zeit Antony und Sestini gelungen [2]). Lässt man Schwefelwasserstoff auf ein Mercurosalz bei Temperaturen unter

[1]) Moore, Journ. f. prakt. Chem. [2] 2, 319. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 193.

0° einwirken, so entsteht diese Verbindung, welche indess nur unter 0° beständig ist und über diese Temperatur hinaus in Mercurisulfid und Quecksilber zerfällt.

Quecksilber und Stickstoff.

(172) Quecksilbernitrid oder Mercuritriamin, N_2Hg_3. Um diese Verbindung darzustellen, leitet man Ammoniakgas über gefälltes, trockenes Quecksilberoxyd, erst in der Kälte und zuletzt bei 130°, so lange sich noch Wasser bildet[1]):

$$3\,HgO + 2\,NH_3 = N_2Hg_3 + 3\,H_2O.$$

Das so erhaltene, dunkelbraune Pulver wird mit kalter, verdünnter Salpetersäure behandelt, um etwa vorhandenes Quecksilber oder Quecksilberoxyd auszuziehen. Im trockenen Zustande explodirt es beim Erhitzen, Stossen und selbst beim Reiben mit grosser Heftigkeit. Alkalien und Säuren zersetzen es unter Bildung von Ammoniak.

Mercuroammoniumverbindungen.

(173) Mercuroammoniumchlorid, $(NH_3)_2Hg_2Cl_2$. Gefällter Calomel absorbirt trockenes Ammoniak und bildet ein schwarzes Pulver dieser Verbindung, welche an der Luft oder beim Erwärmen wieder in Mercurochlorid und Ammoniak zerfällt.

Dimercuroammoniumchlorid, NH_2Hg_2Cl, ist ein schwarzes Pulver, das beim Behandeln von Calomel mit wässerigem Ammoniak sich bildet:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl.$$

Es ist an der Luft beständig und wird durch Salzsäuregas nach der folgenden Gleichung zerlegt:

$$NH_2Hg_2Cl + 2\,HCl = Hg_2Cl_2 + NH_4Cl.$$

Fällt man eine verdünnte, möglichst wenig freie Salpetersäure enthaltende Lösung von Mercuronitrat mit einer ungenügenden Menge von sehr verdünntem Ammoniak, so erhält man einen schwarzen, als *Mercurius solubilis Hahnemanni* bekannten Niederschlag, welcher nach C. G. Mitscherlich die Zusammensetzung $2\,(NHHg_3)NO_3, 2\,H_2O$ hat. Je nach der Darstellung aber wechselt die Zusammensetzung dieses Körpers, welcher wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Verbindungen ist. Am Licht zerfällt er in Quecksilber, basisches Mercuronitrat und Ammoniak.

---

[1]) Plantamour, Ann. Chem. Pharm. 40, 115.



Mercuriammoniumverbindungen.

(174) Dimercuriammoniumoxyd, $(NHg_2)_2O$. Wenn man Quecksilberoxyd mit reinem, verdünntem Ammoniak gelinde erwärmt, so erhält man ein hellgelbes Pulver von $NHg_2OH + 2H_2O$, das beim Reiben ohne Explosion verknistert und auf glühender Kohle verpufft. Erhitzt man es in einem trockenen Ammoniakstrom auf 100°, so verliert es Wasser, und man erhält das Oxyd $(NHg_2)_2O$, welches auch durch Einwirkung von flüssigem, trockenem Ammoniak auf Quecksilberoxyd entsteht. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, das beim Erhitzen, durch Stoss und selbst beim Reiben sehr heftig explodirt. Trockenes Salzsäuregas zersetzt es in Mercurichlorid, Salmiak und Wasser[1]).

Dimercuriammoniumchlorid, NHg_2Cl, entsteht durch die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf die vorhergehende Verbindung; es ist ein gelbes Pulver, welches, auf 300° erhitzt, plötzlich in Calomel, Quecksilber und Stickstoff zerfällt.

Mercuriammoniumchlorid, $NHgH_2Cl$. Diese Verbindung, die auch unschmelzbares weisses Präcipitat heisst, entsteht, wenn man eine Sublimatlösung durch Ammoniak fällt; es ist ein weisses, lockeres Pulver, welches erdig metallisch schmeckt (Fourcroy). Es entsteht nach der Gleichung:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = NHgH_2Cl + NH_4Cl.$$

Noch unter Rothgluth zerfällt es, ohne zu schmelzen, in Calomel, Ammoniak und Stickstoff:

$$6NHgH_2Cl = 3Hg_2Cl_2 + N_2 + 4NH_3.$$

Mischt man es mit Jod und giesst Alkohol darauf, so bildet sich zuerst Mercurijodid und dann tritt eine heftige Explosion ein. Auch im trockenen Zustande verpufft die innige Mischung nach einiger Zeit.

Mercurdiammoniumchlorid, $(NH_3)_2HgCl_2$, auch schmelzbares weisses Präcipitat genannt, wurde zuerst von Raymund Lull durch Fällen von einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Salmiak und Weinsteinsalz erhalten, der auch schon wusste, dass es beim Erhitzen schmilzt. Später verwechselte man diesen Körper mit der vorhergehenden Verbindung, die Lemery zuerst darstellte, sowie auch mit dem auf nassem Wege bereiteten Calomel. Kunkel, welcher letzteren, sowie den schmelzbaren Präcipitat *lac mercurii* nennt, wusste, dass sie verschiedene Körper sind: „Ob nun diese beide in der *Medicin* einerlei *Effect* haben, das lasse ich den Herren *Medicis* und *Chirurgis* über. In *examine chymico* sind sie sehr different." Die Verschiedenheit des unschmelzbaren und schmelzbaren Präcipitats erkannte Wöhler 1838.

---

1) Weyl, Pogg. Ann. 121, 606; 131, 539.



Man erhält die letztere Verbindung, indem man Sublimatlösung zu einer kochenden, wässerigen Mischung von Salmiak und Ammoniak setzt, so lange sich der Niederschlag löst, oder den unschmelzbaren Präcipitat mit Salmiak kocht; beim Erkalten setzen sich kleine Dodekaëder oder krystallinische Krusten ab, welche beim Erhitzen unter Verlust von Stickstoff und Ammoniak schmelzen, worauf ein Gemisch von Calomel, Aetzsublimat und Salmiak sublimirt.

Ausser den hier beschriebenen Mercurammoniumverbindungen kennt man noch viele andere; sie leiten sich von den Ammoniumsalzen durch vollständige oder theilweise Ersetzung des Wasserstoffs durch zweiwerthiges Quecksilber ab. Von diesen ist das Oxydimercuriammoniumjodid, NH_2Hg_2OJ, zu erwähnen, welches sich bei Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Quecksilberjodid bildet, sowie wenn man Ammoniak bei 180° über das basische Oxyjodid, $Hg_4O_3J_2$, leitet:

$$O\left<\begin{matrix}Hg-O-Hg-J\\ Hg-O-Hg-J\end{matrix}\right. + 2NH_3 = 2O\left<\begin{matrix}Hg\\ Hg\end{matrix}\right>NH_2J + H_2O.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch leicht, wenn man Ammoniak zu einer mit Kali versetzten Lösung von Mercurikaliumjodid setzt, weshalb man diese unter dem Namen Nessler's[1]) Lösung (Bd. I, § 268) bekannte Flüssigkeit als empfindliches Reagens auf Ammoniak benutzt. Das Oxydimercuriammoniumjodid ist ein braunes Pulver, das häufig einen Stich ins Purpurrothe hat und beim Erhitzen bei Luftabschluss zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt und dann mit blauer Flamme in Wasser, Quecksilber, Quecksilberjodid, Ammoniak und Stickstoff zerfällt.

Quecksilber und Phosphor.

(175) Quecksilberphosphid entsteht als schwarzes Pulver neben Mercuriphosphat, wenn man Phosphor mit Quecksilberoxyd und Wasser erwärmt; leitet man Phosphorwasserstoff über schwach erhitztes Mercurichlorid, so sublimirt orangegelbes Quecksilberphosphid, welches beim raschen Erhitzen in seine Elemente zerfällt (H. Rose). Durch Erhitzen von Quecksilber und Jodphosphor in zugeschmolzenen Röhren auf 275 bis 300° erhielt Granger[2]) nach zehnstündigem Erhitzen Quecksilberphosphid und Quecksilberjodid, welch letzteres durch Digeriren mit Jodkaliumlösung entfernt wird. Das rückständige Quecksilberphosphid bildet glänzende, metallisch aussehende Krystalle, welche leicht zerbrechlich sind und beim Pulverisiren ein braunrothes Pulver liefern. Die Zusammensetzung ist Hg_3P_4.

Dimercurphosphoniummercurichlorid, $2(PHg_2Cl, HgCl_2) + 3H_2O$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine Lösung von Aetzsublimat:

$$2HgCl_2 + PH_3 = PHg_2Cl + 3HCl.$$

---

[1]) Jahresber. 1856, S. 409. — [2]) Bull. Soc. Chim. 1892, 7, 612.

Es zersetzt sich beim Erhitzen und beim Kochen mit Wasser:

$$PHg_2Cl + HgCl_2 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3 + 3Hg.$$

Man kennt noch einige andere Mercurophosphoniumverbindungen von ähnlicher Constitution.

---

(176) Viele Verbindungen des Quecksilbers sind giftig und wirken in manchen Beziehungen wie andere schwere Metallsalze, haben aber ausserdem noch einige specifische Eigenschaften, welche sie therapeutisch sehr wichtig machen.

Das metallische Quecksilber wird in sehr fein vertheiltem Zustande innerlich gegeben oder äusserlich in Form von Salbe angewandt, vom System aufgenommen und wirkt einerseits auf die Secrete der Drüsen, besonders die Speicheldrüsen, und andererseits auf das Nervensystem. Es wird daher, sowie einige seiner Verbindungen, bei Entzündungen innerlich und äusserlich angewandt und zeigt sich besonders günstig bei Syphilis. Es erzeugt bei längerem Gebrauch Speichelfluss, Geschwüre im Munde, Abmagerung, Zittern und Paralyse.

Von den Salzen sind die zwei Chloride, Calomel, Hg_2Cl_2, und Aetzsublimat, $HgCl_2$, am meisten in Gebrauch.

Calomel scheint im Magen keine Veränderung zu erleiden, sondern wird wahrscheinlich durch das Darmsecret zersetzt und dann in die Säftemasse aufgenommen. In sehr grossen Gaben wirkt er giftig; in mässigen (0,1 bis 0,4 g) als Purgirmittel und in kleinen, bei fortgesetztem Gebrauch, ähnlich wie das Metall.

Aetzsublimat ist ein heftiges, ätzendes Gift und bewirkt Erbrechen, Kolik, blutige Diarrhöe und grosse Schwächung. Man benutzt es in sehr kleinen Gaben bei Syphilis, da es nicht so leicht Speichelfluss erzeugt als die anderen Quecksilberpräparate.

Bald nach seiner Verabreichung kann man Quecksilber in den Secreten und Excreten, wie Speichel, Eiter, Harn und Fäces, nachweisen; es wird aus dem Körper wieder rasch ausgeschieden, bis auf kleine Spuren, welche oft lange zurückgehalten werden.

Dass Quecksilber giftig wirkt, wird schon von Dioskorides und Plinius erwähnt, und es scheint schon damals in der Heilkunst versucht worden zu sein, aber bis zum 15. Jahrhundert selten und nur äusserlich. Innerlich wandte es zuerst Basilius Valentinus an (s. Mercurinitrat); aber von der damals herrschenden medicinischen Schule wurde sein Gebrauch verdammt, und noch am Anfang des 16. Jahrhunderts wurden die wenigen Aerzte, welche Quecksilbersalbe gegen Syphilis benutzten, heftig angegriffen. Den innerlichen Gebrauch wagte damals nur der algierische Seeräuber Barbarossa, welcher die Vorschrift zu den noch lange nach ihm benannten, fein vertheiltes Quecksilber enthaltenden Pillen von einem jüdischen Arzt erhalten hatte.

Die Anwendung von Quecksilberpräparaten wurde bald verbreiteter durch Paracelsus und seine Nachfolger.

Erkennung und Bestimmung des Quecksilbers.

(177) Um Quecksilber in einem festen Körper nachzuweisen, benutzt man Bunsen's Flammenreaction; man mischt mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Salpeter und erhitzt in einem engen Probirröhrchen, welches man, mit einem Platindraht umwunden, in die Flamme hält, und dessen Mündung sich gerade unter einem mit Wasser gefüllten Porcellanschälchen befindet. Es bildet sich dann auf demselben ein grauer Ueberzug, der mit Filtrirpapier gerieben sich in kleine Kügelchen zusammenzieht. Wenn viel Quecksilber vorhanden ist, so bilden sich sogleich Quecksilbertröpfchen.

Hat man eine Lösung auf Quecksilber zu prüfen, so setzt man erst Salzsäure hinzu; erzeugt dieselbe einen weissen Niederschlag, so kann ein Mercurosalz, neben Silber, Blei und Thallium, vorhanden sein. Die zwei letzteren entfernt man durch kochendes Wasser; man behandelt dann den Rückstand mit Ammoniak, welches Silberchlorid löst; bleibt ein schwarzes Pulver zurück, so ist Quecksilber vorhanden, dessen Gegenwart man durch die obige Flammenreaction bestätigen kann. Das Filtrat vom ersten Niederschlag, oder wenn Salzsäure keine Fällung giebt, die ursprüngliche Lösung, prüft man auf ein Mercurisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, welcher, wenn Quecksilber vorhanden ist, zuerst einen weissen Niederschlag erzeugt, der dann gelb, braunroth und zuletzt schwarz wird. Um das Quecksilber von anderen etwa vorhandenen Sulfiden zu trennen, wäscht man mit heissem Wasser, erwärmt mit Ammoniumsulfid, wäscht wieder mit Wasser und behandelt den Rückstand mit heisser, verdünnter Salpetersäure. Lässt dieselbe ein schweres, schwarzes Pulver ungelöst, so bringt man es durch Königswasser in Lösung, concentrirt dieselbe und setzt eine Lösung von Zinndichlorid zu, welche zuerst Calomel fällt, der durch einen Ueberschuss des Reagens in fein vertheiltes Quecksilber verwandelt wird, welches beim Kochen mit Salzsäure sich zu Kügelchen vereinigt:

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4,$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2\,Hg + SnCl_4.$$

Das Funkenspectrum des Quecksilbers, welches durch Ueberschlagen des Funkens zwischen mit Mercurichloridlösung befeuchteten Platinblechen erhalten wird, enthält verschiedene Linien, von denen eine grüne (welche mit einer Silberlinie fast zusammenfällt) und eine blaue sehr glänzend sind; ausser diesen sind noch zwei dicht bei einander liegende, grünlich gelbe Linien charakteristisch (Lecoq de Boisbaudran).

Um Quecksilber quantitativ zu bestimmen, führt man dasselbe durch Fällen der Lösung mit Schwefelwasserstoff in das Sulfid über. Dem Niederschlag kann leicht freier Schwefel beigemischt sein; in diesem Falle erwärmt man denselben mit Salzsäure und fügt tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden ist; man verdünnt mit Wasser, neutralisirt die Lösung beinahe mit Natronlauge, setzt einen Ueberschuss von Kaliumcyanid hinzu und fällt mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird rasch mit kaltem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Man kann es auch als Mercurochlorid oder metallisches Quecksilber bestimmen, letztere Methode ist auch zur Bestimmung des Quecksilbers in unlöslichen Verbindungen anwendbar[1]).

Das Atomgewicht des Quecksilbers wurde von Erdmann und Marchand[2]) durch die Analyse von reinem Zinnober und reinem Quecksilberoxyd bestimmt. Die Zusammensetzung des ersteren ergab sich im Mittel von fünf Analysen zu:

Quecksilber	86,211
Schwefel	13,789
	100,000

Hieraus berechnet sich das Atomgewicht:

$$\frac{86,211 \times 31,98}{13,789} = 199,94.$$

Fünf Analysen des Oxyds gaben im Mittel:

Quecksilber	92,597
Sauerstoff	7,403
	100,000

Das Atomgewicht ergiebt sich daraus:

$$\frac{92,597 \times 15,96}{7,403} = 199,63.$$

Das Mittel aus beiden Bestimmungen ist folglich 199,8.

Die Metalle der Gruppe des Magnesiums zeigen keine völlige Analogie in ihrem Verhalten; das Beryllium nähert sich mehr dem Magnesium, während Zink und Cadmium sich auch vielfach dem Baryum, Strontium und Calcium anlehnen. Die Beziehungen von Beryllium und Magnesium zu den genannten Edelmetallen sind ähnliche, wie die von Natrium und Lithium zu Kalium, Rubidium und Cäsium. Beryllium und Zink liefern Hydroxyde von schwach saurem Charakter, welche sich in Alkalihydroxyden, unter Bildung von Beryllaten (analog

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 31, 385.

den Aluminaten) und Zinkaten, auflösen. Die Aehnlichkeit zwischen Zink und Magnesium tritt vielfach in dem Isomorphismus ihrer Salze hervor. Zink- und Magnesiumsulfat krystallisiren mit sieben Molekeln Krystallwasser; die Krystallisation einer Lösung, welche beide Sulfate enthält, liefert Krystalle mit variirenden Mengen von Zink und Magnesium. Die Unterschiede zwischen Magnesium und Beryllium und Zink und Cadmium treten auch in ihren specifischen Gewichten hervor. Die beiden ersteren haben ein specifisches Gewicht von 1,64 und 1,75, während Zink ein solches von 7,2 und Cadmium das specif. Gew. 8,5 besitzt. Hiermit in Zusammenhang steht auch der chemische Charakter. Magnesium und Beryllium bilden unbeständige, lösliche Schwefelverbindungen, während die Sulfide von Zink und Cadmium, wie die der Schwermetalle überhaupt, unlöslich sind. Aehnliche Unterschiede zeigen die Oxyde von Magnesium und Beryllium, welche beim Erhitzen mit Kohle beständig sind, während die Sauerstoffverbindungen an Zink und Cadmium reducirt werden. Die Zusammengehörigkeit des Quecksilbers zum Zink und Cadmium tritt sowohl in gewissen Aehnlichkeiten der Metalle selbst, als in ihren Verbindungen hervor. Wie bei den Metallen der Alkalien, so nimmt auch bei den genannten Schwermetallen Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit mit steigendem specifischem Gewicht und Atomgewicht zu:

	Zink	Cadmium	Quecksilber
Atomgewicht	65,1	111,9	199,8
Specifisches Gewicht . . .	7,2	8,5	13,6
Schmelzpunkt	433°	320°	— 39,4°
Siedepunkt	1040°	768°	357°

Zink und Cadmium bilden, wie Magnesium, eine Reihe von Verbindungen, in welchen die Metalle zweiwerthig sind, während das Quecksilber zwei Reihen Salze bildet, welche indess vielfach den Verbindungen der beiden genannten Metalle ähneln, was u. a. bei den Doppelsulfaten mit den Alkalimetallen hervortritt. Das Mercurioxyd entspricht den Oxyden des Zinks und Cadmiums, während das Mercurioxyd Aehnlichkeit mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen von Kupfer und Silber besitzt; in den Salzen des ersteren ist das Quecksilber zweiwerthig, während dasselbe in Mercurosalzen einwerthig erscheint.

Metalle der Kupfergruppe.

Kupfer,
Silber,
Gold.

Kupfer*).

Cu = 63,1.

(178) Dieses Metall wurde am frühesten von allen bearbeitet, da es im gediegenen Zustande in der Natur vorkommt. Im alten Testament wird es Nehósheth genannt, das von der Wurzel Nahásh, schimmern, abstammt. In der Septuaginta wird es als *χαλκός* und in der Vulgata als *aes* (Erz) übersetzt, womit man im Alterthume nicht bloss Kupfer, sondern auch dessen Legirungen, Messing und Bronze, bezeichnete. Das reine Kupfer wurde später *aes cyprium* und dann einfach *cyprium* genannt, woraus zuletzt *cuprum* wurde.

Geber machte bereits darauf aufmerksam, dass es von sauren Flüssigkeiten leicht angegriffen werde, weshalb es bei den Alchemisten auch *meretrix metallorum* genannt wurde; als cyprisches Erz wurde es auch, nach der Schutzgöttin von Cypern, Venus genannt und mit deren Symbol ♀ bezeichnet. Dass Eisen Kupfer aus einer Lösung fällt, erwähnt zuerst Basilius Valentinus in seinem „Letzten Testament“: „Das Cement oder Laugen zu Schmölnitz in Ungarn, das zerfrisst das Eisen zu Schlich, und so man denselben Eisenschlich aus dem Trog wieder herausnimmt, so ist es gut ♀.“ In seinem „Triumphwagen des Antimonii“ sagt er dagegen von einer solchen Lösung: „Es kann aus dem Eisen ein ♀ werden, wie dann das natürlich geschieht, da ihm eine solche metallische Farbe eine scharfe Lauge in Ungarn einbringt, dass das beste Kupfer daraus wird.“ Hiernach scheint er den Vorgang als eine Metallverwandlung zu betrachten, und ebenso that dies Paracelsus und viele andere Chemiker, wie Wedel in Jena, der 1664 auf Befehl seines Landesherrn nach Ungarn schreiben musste, um nähere Nachrichten über die Transmutation des Eisens in Kupfer zu erhalten; ja sogar noch 1690 führte der Professor der Chemie Stisser in Helmstedt das Cementkupfer als Beweis einer Metallverwandlung an, während schon van Helmont richtig behauptet hatte, das Kupfer existire in den Lösungen, aus denen es durch Eisen gefällt wird, und Boyle[1]) nachgewiesen hatte, dass Zink und Eisen

*) Die Neubearbeitung der Metallurgie des Kupfers rührt von Herrn Prof. Dr. Dürre her. A. Cl.

[1]) History of Fluidity and Firmness. Op. 1, 377.



Kupferlösungen dadurch fällen, dass sie das gefällte Metall in der Lösung ersetzen.

Das Kupfer findet sich in gediegenem Zustande in mächtigen Massen in der Nähe des Lake Superior in Nordamerika, wo es in Adern, welche den Sandstein und Trapp durchschneiden, auftritt. Die grösste Masse, welche 1857 gefunden wurde, hatte ein Gewicht von etwa 420000 kg. Ferner kommt es in Cornwall, in den Faröer-Inseln, in Sibirien, im Ural wie am Altai und an vielen anderen Orten in Süd- und Nordamerika vor. Fast immer enthält es Silber und einige andere Metalle, wie Wismuth, Blei u. s. w. Kupferoxyd, CuO, oder Kupferschwärze kommt ebenfalls mit anderen Kupfererzen als Mineral vor, noch häufiger findet sich Kupferoxydul, Cu_2O, oder Rothkupfererz.

Auch viele Kupfersalze kommen als Mineralien vor, von denen Malachit, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$, und Kupferlasur, $2\,CuCO_3 + Cu(OH)_2$, die wichtigsten sind. Sehr verbreitet findet sich Kupfer mit Schwefel verbunden, als Kupferglanz, Cu_2S, Kupferindig, CuS, und namentlich als Kupferkies, $CuFeS_2$, und Buntkupfererz, Cu_3FeS_3, von welchen Verbindungen die erstere das Hauptmaterial der gewerbsmässigen Kupfergewinnung bildet und sowohl rein als auch in Gemengen mit Schwefelkies etc. verarbeitet wird.

Kupfer ist auch in kleinen Mengen in vielen Pflanzen, namentlich solchen, welche auf Granitboden wachsen, aufgefunden worden und ist auch im Thierreich allgemein verbreitet [1]). In grösserer Menge findet es sich manchmal in den Austern von Cornwall. Wie Church fand, enthält der Farbstoff der rothen Schwungfeder des Bananenfressers oder Turaco 5,9 Proc. Kupfer, dessen Gegenwart man schon durch Verbrennen der Federn an der grünen Farbe der Flamme erkennen kann [2]).

(179) Die Verhüttung der Kupfererze hängt theilweise von der Zusammensetzung derselben ab und ist an verschiedenen Orten eine wechselnde, doch sind, wie bei dem Blei, die schwefelhaltigen Erze vorherrschend und in Folge dessen auch die meisten Fabrikationsmethoden auf die Benutzung dieser Rohstoffe gerichtet und basirt, wobei auch die Sauerstoffsalze und andere Kupfererze mit eingefügt werden können.

Am einfachsten ist die im Staate Michigan (Nordamerika) umgehende Verarbeitung des gediegenen Kupfers, das daselbst in gleichmässiger Vertheilung, als Drähte, Häkchen etc., in einer Breccie auftritt und durch Zerkleinerung derselben und weitere Aufbereitung concentrirt und in ein nahezu metallisches Haufwerk übergeführt wird,

[1]) Ulex, Journ. f. prakt. Chem. 95, 367; Bergeron und L'Hôte, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 133; Cloëz, ibid. 10, 493; Dieulafaite, ibid. 13, 1033; Bizio, ibid. 13, 1881; Giunti, ibid. 13, 204; 15, 957. — [2]) Ibid. 2, 314; 3, 459.



das nur eingeschmolzen und raffinirt zu werden braucht, um Handelswaare zu geben, wenn man nicht, des Edelmetallgehaltes wegen, dasselbe elektrolysirt und als Elektrolytkupfer verwerthet, während die reichen Anodenschlämme auf silber- und goldhaltige Legirungen verschmolzen und den Scheideanstalten verkauft werden.

Der Kupferglanz, Kupferkies und das Buntkupfererz für sich und in Mischung mit anderen Erzen werden gewöhnlich combinirten Röst- und Schmelzprocessen unterworfen, die schliesslich metallisches Kupfer geben, wobei die etwaigen kupferhaltigen Schlacken immer wieder in die Rohschmelzen zurückgehen.

Die Ausführung des Schmelzens etc. kann sowohl im Flammofen als auch im Schachtofen geschehen, während die Röstungen theils in Oefen, theils in Halden etc., die Concentrationen und Raffinationen vorwiegend in Flammöfen vor sich gehen.

Als Typen des Kupferschmelzens sollen hier nur zwei der wichtigsten Processe beschrieben werden: das englische Verfahren, welches ursprünglich in Cornwall, Südwales und Lancashire betrieben, später aber auch in anderen Bezirken eingeführt wurde, und z. B. in Chili vielleicht die grossartigste Entwickelung erfuhr, und das Mansfelder Verfahren. Das erstere lieferte früher den grössten Theil des Handelskupfers und kann für alle möglichen Kupfererze benutzt werden, während das zweite zur Verarbeitung strengflüssiger Erze, z. B. des Kupferschiefers, dient, welcher in grossen Massen vorhanden, aber ein sehr armes Erz ist. Die verschiedenen Arbeiten, die im Mansfeldschen in Gebrauch sind, zeigen, wie man durch rationelle Arbeit auch geringe Erze mit Erfolg ausbeuten kann.

Bei der englischen Arbeit, auch Flammofenarbeit genannt, wird das Gemisch von Kupferkies und Eisenkies, welches Silicate oder Quarz enthält, erst in einem Ofen geröstet, welcher in Fig. 94 (a. f. S.) in der Seitenansicht, in Fig. 95 im Verticaldurchschnitt nach *AB* und in Fig. 96 im Horizontaldurchschnitt nach *GH* dargestellt ist. *a* ist der Rost, *b* die Feuerbrücke mit dem durchlaufenden Luftcanal *o*, von welchem drei kurze Canäle nach dem Herd *v* führen, welcher auf jeder Seite drei Arbeitsöffnungen hat, hinter welchen die während der Arbeit geschlossenen Oeffnungen *e* liegen, durch welche später das Röstgut in die Gewölbe *f* gestürzt werden kann.

Man nimmt zu einer Operation 3000 bis 3500 kg Erz, welches auf dem heissen, aber nicht hellroth glühenden Ofenherd ausgebreitet und unter reichlichem Luftzutritt erhitzt wird. Es fängt an zu brennen oder zu glimmen und entwickelt schweflige Säure, während sich zuerst Eisen, dann auch Kupfer oxydirt.

Zur Beförderung der Arbeit rührt man je nach Bedarf von Zeit zu Zeit mit eisernen Stangen tüchtig um, bis nach 12 bis 24 Stunden sich eine genügende Menge von Metalloxyden gebildet hat, doch aber noch reichlich Schwefel genug enthalten muss, um mindestens alles

Kupfer und Silber als niedere Schwefelungsstufen beim Schmelzen erhalten und von der unhaltigen Rohschlacke scheiden zu können.

Fig. 94.

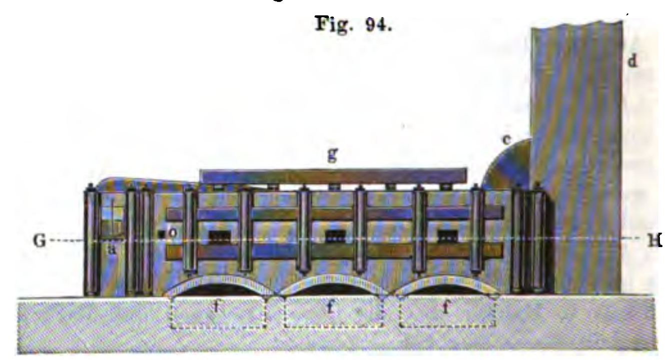


Fig. 95.

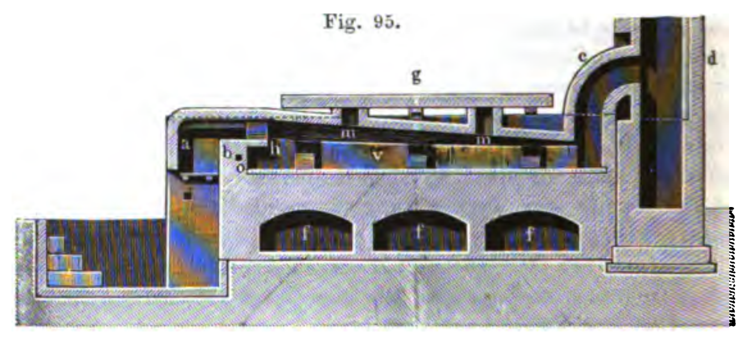
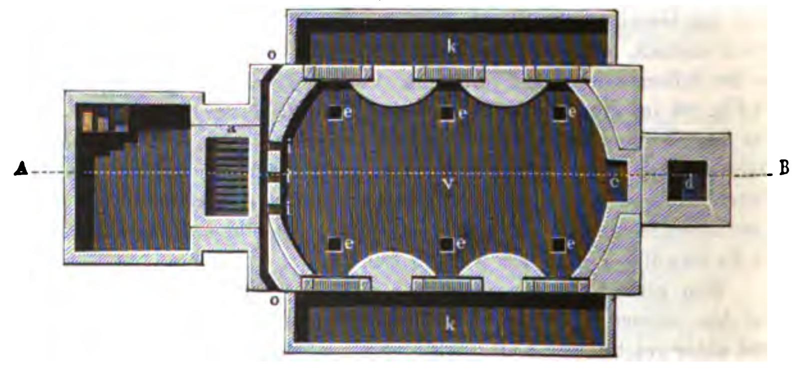
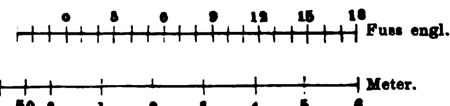


Fig. 96.





Man schmilzt nämlich, theils im Anschluss an das Rösten, theils in besonderen Oefen, den ganzen Satz ein und erhält dann einen Roh-

stein, ein isomorphes Gemisch verschiedener Schwefelmetalle, und Rohschlacke. Man kann diesem Schmelzen auch oxydische Erze und Verbindungen, z. B. reiche Schlacken, Krätzen etc. zusetzen.

Der angewandte Ofen ist ein Flammofen und als englischer Kupferflammofen in der Metallurgie gut bekannt.

Er ähnelt den weiter unten dargestellten Spuröfen, deren Vorbild er auch gewesen ist, und wird mit Sandherd versehen.

Dieses erste Schmelzen hat nur den Zweck, das gesammte Kupfer des Einsatzes im Sinne einer niedrigen Schwefelung von der Gangart der Erze zu trennen und diese letzteren, meist Quarz und Silicate, mit Hülfe des im Röstgut vorhandenen Eisenoxydoxyduls zu verschlacken und dadurch abzuscheiden.

Es laufen hierbei auch noch Umsetzungen mit unter, z. B. Kupferoxyd gegen Schwefeleisen zu Schwefelkupfer und Eisenoxyd bezw. Oxydul, aber gewöhnlich fasst man dieses Rohschmelzen nur als Trennungsschmelzen haltiger und unhaltiger Erzbestandtheile auf. Zum Gelingen dieser Operationen darf das Erzgemisch in England nicht mehr als 14 Proc. Kupfer enthalten, damit man eine kupferfreie Schlacke erhält; es darf aber auch nach englischer Auffassung nicht weniger als 9 Proc. enthalten, da sonst zu viel Brennmaterial verbraucht wird. In einer Kupferhütte in Swansea hat man folgende Mischung vortheilhaft gefunden (Phillips):

Kupfer	13
Eisen	29
Schwefel	24
Quarz	34
	100

Es giebt aber auch Betriebe, welche mit geringerem Kupfergehalte arbeiten und ist z. B. die jetzt eingegangene Kupferhütte Tubalkain bei Remagen jahrelang mit 5 bis 7 Proc. haltenden Erzen betrieben worden. Bei der calorischen Unvollkommenheit des Flammofenbetriebes konnte nur bei sehr billigen Kohlen so gearbeitet werden und die zu Schiff an die Hütte gelangende Ruhrkohle gestattete anfänglich auch die Fortsetzung des Betriebes, bis bei noch ärmeren Erzen ein Auflassen unvermeidlich war.

Der auch Bronzestein genannte Rohstein, welcher etwa 35 Proc. Kupfer enthält, wird dann wieder 24 Stunden vorsichtig geröstet, hierauf mit Kupfererzen, die aus Oxyden oder Carbonaten bestehen und Silicate als Gangart enthalten, und mit Kupferschlacken, welche sich bei späteren Operationen bilden, zusammengeschmolzen, wobei man den weissen Concentrationsstein, welcher aus fast reinem Cuprosulfid, CuS_2, besteht und eine Schlacke erhält, die bereits kupferhaltig ist und deshalb als Zusatz beim ersten Schmelzen benutzt wird. Durch nochmaliges Rösten des Steines und Schmelzen entsteht endlich

neben reicherer kupferhaltiger Schlacke das Schwarzkupfer oder Blasenkupfer (blister copper), indem das durch das Rösten gebildete Oxyd sich mit Sulfid, wie folgt, umsetzt:

$$2\,Cu_2O + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2.$$

Es darf hierzu bemerkt werden, dass zwischen dem Bronze- oder Rohstein und dem letzten Concentrationsstein oftmals weitere Steinabstufungen gemacht worden sind, wie aus den ausführlichen Schilderungen [1]) des englischen Flammofenprocesses hervorgeht, doch sind diese Phasen oder Stadien des Processes nur von örtlicher Bedeutung und konnten bei der Verpflanzung des Verfahrens in andere Bezirke nicht beibehalten werden.

Wie der später zu schildernde Bessemerprocess mit Kupfersteinen beweist, sind diese vielen Unterbrechungen des auf Entschwefelung, Oxydation und Verschlackung hinauslaufenden Verfahrens auch durch Nichts begründet, als durch die Aengstlichkeit in Beziehung auf den Kupfergehalt der Schlacke.

Um das Blasenkupfer, genannt Schwarz- oder Rohkupfer, zu reinigen, schmilzt man es in Mengen von 8000 kg in einem Flammofen von ähnlicher Bauart, wie die eben besprochenen Schmelzöfen, dessen Sohle aus Quarzsand besteht, 14 bis 16 Stunden lang, wobei aller noch vorhandene Schwefel entfernt wird und eine starke Metalloxydation eintritt, welche den Zweck hat, alle fremden, die Beschaffenheit des Kupfers schädigenden Metalle, z. B. Antimon, Zink, Arsen, namentlich aber Eisen in die auf dem Bade sich bildende Schlacke oder Raffinirkrätze zu führen, welche namentlich den Massenverhältnissen entsprechend auch viel Kupferoxyd und Oxydul enthält und gesammelt werden muss.

Auch das so gereinigte Metall hat Kupferoxydul aufgenommen, welches es brüchig macht und daher reducirt werden muss; dies geschieht durch unmittelbar sich anschliessende Behandlung mit organischen oder anderen sich leicht oxydirenden Substanzen.

Man zieht die letzte Schlacke oder Krätze ab und streut auf das geschmolzene Metall Anthracit oder reine Steinkohle und rührt es von Zeit zu Zeit mit einer Stange von frischem Birkenholz um. Gewöhnlich bringt man einen über armdicken grünen Birkenstamm so in den Ofen, dass er ganz in das Metallbad eingetaucht und am Boden desselben festgedrückt wird, was durch Aufstemmen des aus dem Ofen ragenden Endes bewirkt wird.

Das Bad wallt und brodelt, denn es entwickeln sich Dämpfe und Kohlenwasserstoffe, welche reducirend wirken und das geschmolzene Metall lebhaft aufwallen lassen. Diese Operation wird Polen genannt (*pole*, Stange). Nach 15 bis 20 Minuten nimmt man eine Probe des

---

[1]) Percy, Metallurgie. Deutsch von Knapp. Bd. I, S. 370.



Metalles heraus, hämmert sie aus und, nachdem man sie mit einem Meissel halb durchgeschnitten hat, bricht man sie durch Hin- und Herbiegen entzwei. Vermittelst dieser Probe und auch durch die Farbe erkennt man, ob das Polen lange genug gedauert hat; wenn nicht, so wird weiter gepolt, was aber nicht zu lange dauern darf, da das Kupfer sonst gelbroth, faserig und brüchig wird. In diesem Falle verbessert man es durch weiteres Schmelzen bei Luftzutritt.

Das so erhaltene raffinirte Kupfer wird dann in gusseiserne Formen ausgegossen und rasch in Wasser ausgestürzt.

Nach den Untersuchungen von Abel[1]) ist das überpolte Kupfer das reine, sauerstofffreie Metall, während zähes, raffinirtes Kupfer noch eine kleine Menge eines niederen Oxydes enthält. Dieses steht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung des Hüttenmannes, welcher weiss, dass wenige Secunden hinreichen, um ein überpoltes Metall zu erhalten. Dauert z. B. das Ausgiessen des Satzes längere Zeit, so muss zwischendurch die Polstange noch einmal eingesteckt werden, um erneute Oxydationen aufzuheben.

Nach Hampe[2]) dagegen beruht das Oberpolen theils auf einer Absorption von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen, theils auf der Reduction kleiner Mengen von Bleioxyd und Wismuthoxyd; denn bei ihrer Abwesenheit findet nach ihm keine Oberpolung statt.

In neuerer Zeit setzt man während des Polens eine Verbindung von Kupfer mit 7 Proc. Phosphor im Verhältniss von 1 : 100 hinzu; man erhält so ein sehr dichtes und zähes Metall, das etwa 0,03 Proc. Phosphor zurückhält. Auch Magnesium-, Silicium- und Manganzusätze haben sich in neuester Zeit als Reductionszusätze beim Kupferraffiniren bewährt.

(180) Der Kupferschiefer, welcher in dem Mansfeld'schen Bezirk der preussischen Provinz Sachsen unter dem Zechstein vorkommt, bildet eine dünne, gewöhnlich nur 45 cm mächtige Schicht, von der etwa 10 bis 12 cm vorzugsweise erzführend sind. Er enthält Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies und andere Kupferverbindungen neben Schwefelkies, Zinkblende, Nickel- und Kobalterzen u. s. w., sowie eine gewisse Menge von Silbersulfid. Der Schiefer zeigt Abdrücke von Fischen und Pflanzen und ist stark von den Zersetzungsproducten derselben durchdrungen, so dass er, erhitzt und entzündet, weiter brennt, bis die bituminösen Bestandtheile dieses Mergelschiefers verzehrt sind, ein Umstand, welcher der Verarbeitung des Kupferschiefers zu Gute kommt.

Der Bergbau bei Mansfeld ist schon lange im Betriebe; Luther's Vater arbeitete in den dortigen Gruben, und die Schmelzwerke werden schon von Agricola beschrieben. Die Hütten liegen in der Nähe von

---

[1]) Journ. chem. Soc. (2) 2, 172. — [2]) Chem. Centralbl. 1875, S. 378.

Mansfeld, Eisleben und Sangershausen; sie gehörten bis 1852 verschiedenen Gesellschaften, sind aber jetzt zu einer vereinigt.

Analysen von Grunow ergaben für Schiefer (gebrannt) von

den untersten Revieren	49 SiO_2,	15,31 Al_2O_3,	18,10 CaO,
„ mittleren „	49,2 „	16,00 „	15,6 „
„ oberen „	50,6 „	18,00 „	13,20 „

so dass eine Verschiebung der basischen Bestandtheile von den untersten Revieren (Hettstedt etc.) nach dem obersten (Sangershausen etc.) zu erkennen ist, welche für die Verhüttung bestimmend wird und die Vertheilung der Förderung, der „Miner“, an die vier gewerkschaftlichen Rohschmelzhütten beherrscht.

Es stehen sich also ungefähr 70 Proc. Schlackenbilder und 5 bis 10 Proc. metallische Schwefelverbindungen gegenüber, ein Gegensatz, der am besten die wirthschaftlichen Schwierigkeiten des ersten Schmelzprocesses kennzeichnet, welcher die Scheidung der Schlackenmasse vor dem geringen Ausbringen von Rohstein ohne Metallverlust zu bewirken hat.

Der Schiefer wird dabei in grossen Haufen von 6000 bis 20000 Centnern auf einer Unterlage von Reisig geröstet, wobei die darin enthaltenen organischen Stoffe [1]) als Brennmaterial mitwirken. Das „Schieferbrennen“ dauerte früher zwei bis drei Monate, jetzt vier bis fünf Wochen; der Zweck desselben ist, die organischen Stoffe, das Wasser und zugleich das Arsen, zu entfernen; zugleich geht auch etwas Schwefel fort. Auch würde die Theerverflüchtigung für die Hochöfen eine Abkühlung hervorrufen, die nur durch höheren Brennstoffverbrauch ausgeglichen werden könnte und, da Koks theurer ist als der Brennstoff des Schieferbrennens, deshalb theurer käme. Schieferklein, die beim Bergbau fallende sogenannte „Kläre“, wird in Ziegelform gepresst in das Innere der Haufen eingebaut und liefert agglomerirte Producte.

Der Metallgehalt der rohen Schiefer ist folgender:

Eisen.	0,85	bis	3,31	Proc.
Kupfer	2,09	„	2,93	„
Silber	0,010	„	0,021	„
zusammen	2,950	bis	6,261	Proc.

neben 2 bis 5 Proc. Schwefel, gegen 70 Proc. Schlackenbilder und über 20 Proc. flüchtige Bestandtheile [2]).

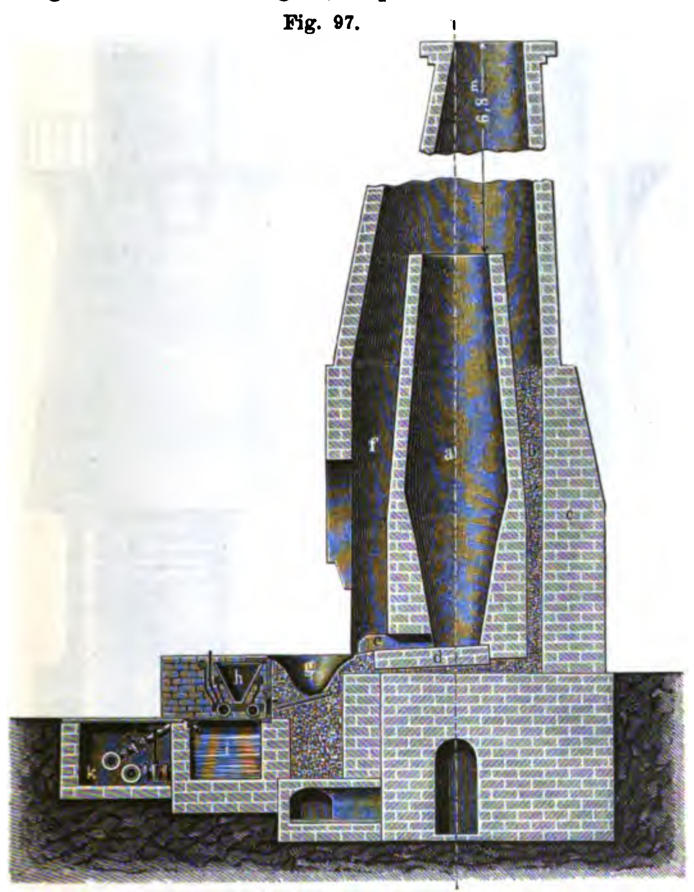
[1]) Nach Untersuchungen in dem gewerkschaftlichen Laboratorium lieferten die Schiefer etwa 1,4 Proc. leichtes Oel, 1,17 Proc. schweres Oel, 0,46 Proc. Paraffin und 1,17 Proc. Pech. Jungfer a. a. O. S. 9. — [2]) P. Jungfer, Inaug.-Dissertation zu Rostock, S. 6 u. ff., Berlin 1887, S. 6 u. ff.



Ein Sintern der Schiefer, d. h. ein beginnendes Schmelzen, ist nicht erwünscht, weil sie dann sich schlechter verschmelzen.

Die gebrannten Schiefer werden nach bestimmten Grundsätzen gattirt, wobei der Kupfer- und Schwefelgehalt, sowie die Schlackenbildung maassgebend sind, welche ein zwischen dem Bi- und Trisilicat liegendes Product geben soll, das sich gut „tempern" oder basaltiren lässt.

Fig. 97.



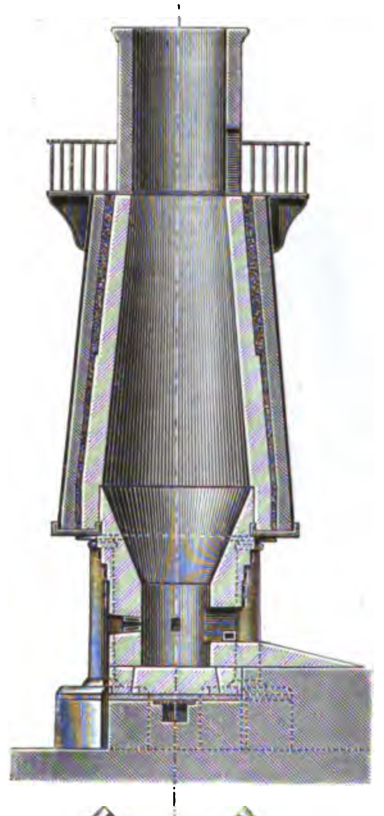
Als Zuschläge wurde früher Flussspath, jetzt meist Eisenstein neben Spurschlacken etc. benutzt.

Die Hochöfen zum Verschmelzen hatten früher die in Fig. 97 dargestellte Form[1]); in neuerer Zeit, als man zwei neue Rohhütten, die

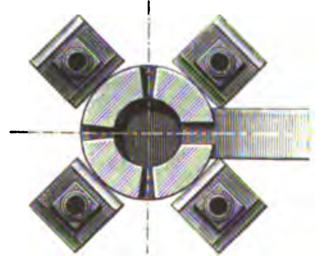
[1]) *a* ist der Ofenschacht, *f* der Schornstein, *g* einer der beiden Herdtiegel, in den die Schmelzproducte abfliessen, während die darauf schwimmende Schlacke in den Schlackenwagen *h* überläuft. *i* ist ein Wasserbehälter, in welchen man den Rohstein durch eine Stichöffnung laufen lässt, um ihn zu granuliren.

Krughütte und die Kochhütte, errichtete, näherte man sich noch mehr der Gestalt der Eisenhochöfen und baute die auf Eisensäulen sich erhebenden, in Blechmänteln steckenden Oefen der Form Fig. 98,

Fig. 98.







welche mit Gasgewinnung und anderen Vorzügen der vorbildlichen Apparate ausgestattet wurden.

Bei dieser Schmelze fällt neben kupferarmer (höchstens 0,3 Proc. Cu_2O enthalten sollender) Rohschlacke oder Rohstein ein dem englischen Bronzestein entsprechendes Product mit 30 bis 44 Proc. Kupfer, rund 26 Proc. Schwefel und 20 bis 27,5 Proc. Eisen, ausserdem alles Silber, Nickel, Kobalt, sowie etwas Blei und Zink (3 bis 9 Proc.) enthaltend; dann entstehen noch Eisensauen mit 10 Proc. Molybdän, 3 Proc. Kobalt,

ferner Nickel, Kupfer und Arsen, ausser 75 Proc. Eisen und anderen Nebenstoffen und Ofenbruch, meist zinkisch, die von Zeit zu Zeit abgestossen werden müssen.

Der Rohstein wird unter Gewinnung von schwefliger Säure (zur Schwefelsäurefabrikation, die auf den gewerkschaftlichen Werken: Eckartshütte bei Leimbach und Kupferkammerhütte bei Hettstädt im grösseren Maassstabe betrieben wird) in Röstschachtöfen mit sattelförmigem Boden geröstet und dann in Flammöfen (Fig. 99 und 100)



Fig. 99.

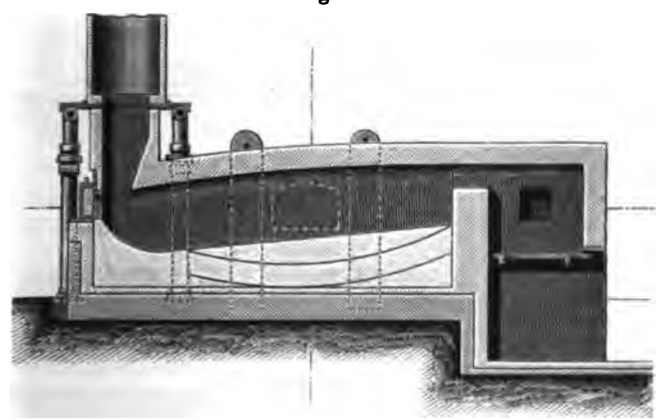
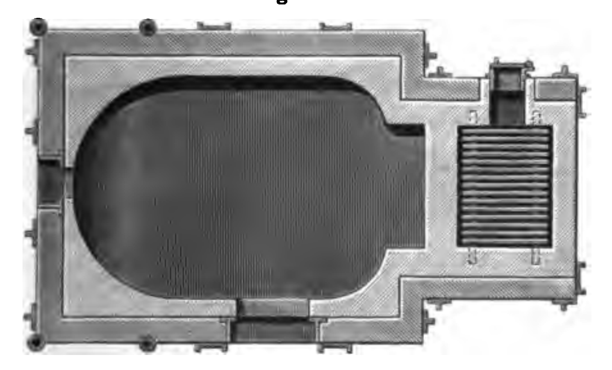


Fig. 100.

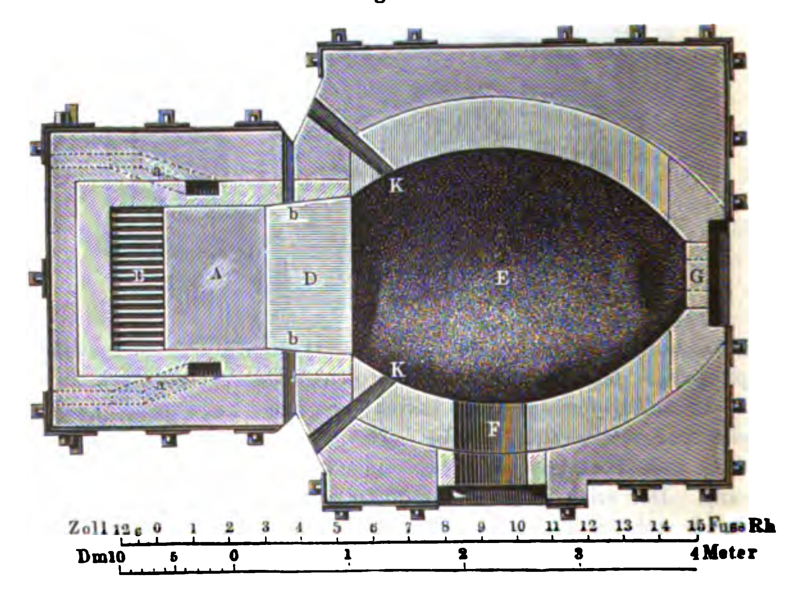


eingeschmolzen und durch vorsichtiges Oxydiren auf einen bestimmten Kupfergehalt gebracht, der 75 Proc. nicht überschreiten darf.

Der muldenförmige Herd besteht aus einer Lage gesiebten Quarzsandes und feiner Rohschlacke. Der Ofen hat seitlich eine Arbeitsöffnung zum Einsetzen u. s. w. und am Ende eine zweite Arbeitsöffnung. Der Stich ist in deren Nähe auch seitlich angebracht. Die Charge besteht aus 2500 bis 3000 kg Rohstein mit 300 bis 400 kg Quarzsand. Der Spurstein enthält annähernd 75 Proc. Kupfer neben den

Fig. 101.

Fig. 102.



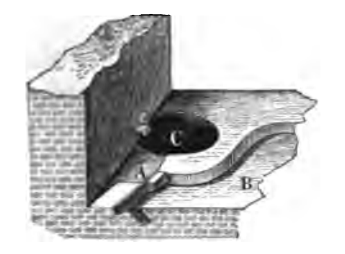
Sulfiden des Eisens, Kobalts, Nickels und Silbers. Um das letztere, dessen Menge etwa 0,02 des Kupfers beträgt, zu gewinnen, wird der fein gemahlene Spurstein nach einer eigenthümlichen, von Ziervogel erfundenen und nach ihm benannten Methode wiederholt geröstet, bis in der Masse Eisen und Kupfer etc. als Oxyd, das Silber allein als Sulfat vorhanden ist, das nun mit heissem Wasser ausgezogen wird (Ziervogel'sche Wasserlaugerei, s. Silber).

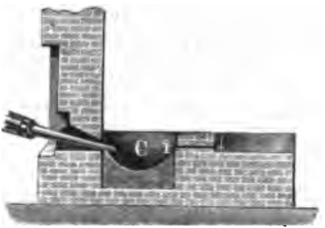
Der Rückstand, ein schwarzbraunes Pulver, wurde früher mit Lehm angemacht und zu Ballen geformt (angebatzt), welche nach dem Trocknen und Brennen mit geröstetem Dünnstein und Rohschlacken in einem Halbhochofen verschmolzen wurde und neben Dünnstein und reicher Schlacke Schwarzkupfer gaben, das zur Raffination gelangte. Es wurde in Zugflammöfen geschmolzen und auf gewöhnliche Weise gepolt, wodurch man Raffinadkupfer erhielt, welches so zähe und hämmerbar war wie das beste englische Kupfer. Fig. 101 u. 102 stellen einen dazu benutzten Ofen mit Gasgenerator dar, derselbe wird mit Steinkohle gefeuert und zur vollständigen Verbrennung der aus dem Feuerraume aufsteigenden Gase wird Luft von der Feuerbrücke bei

Fig. 103.



Fig. 104.





a und *B* und Oxydationsluft für den Herd hinter derselben bei *K* zugeführt. *A* ist der Gasgenerator mit dem Füllschacht *C*.

Beim Garmachen des Kupfers im kleinen Garherd, Fig. 103 und 104, schmolz man es vor dem Gebläse mit Holzkohle, zog dann die Schlacke ab, goss Wasser auf das oberflächlich erstarrte Metall, zog die gebildete Scheibe ab, goss wieder Wasser auf und wiederholte diese Operation. Das so erhaltene Rosettenkupfer war nicht so hämmerbar und zähe wie Raffinadkupfer und wurde meist zur Darstellung von Legirungen benutzt, sonst nochmals raffinirt.

Neuerdings bringt man den Rückstand der Ziervogel'schen Laugen direct in die Raffiniröfen, welche alle mehr oder weniger den Oefen in Fig. 101 und 102 gleichen, aber in der Herdabmessung etwas differiren, reducirt durch eingeworfene Kohle zu Schwarzkupfer, welches sofort raffinirt wird, nachdem die Schwarzkupferschlacke abgezogen worden ist.

Die beim Raffiniren und Polen entstehenden Krätzen etc. werden auf der Saigerhütte bei Hettstädt vermittelst sehr interessanter Schmelz-

processe zu Walzraffinad, Blasenkupfer I und II und nickelreichem Kupferstein verarbeitet, der gut verkauft wird[1]).

Die sonstigen Verschmelzungen von geschwefelten Kupfererzen und von Gemengen von Kupfer- und Eisenkiesen etc. verlaufen ähnlich wie der Mansfeld'sche Process, und tritt die Schwefelsäurefabrikation hierbei oft stark in den Vordergrund (z. B. Oker a. Harz) und die Schlackengewinnung und Verwerthung zurück.

Röstungen, Rohschmelzungen und Spur- oder Concentrationsarbeiten folgen nach einander; schliesslich reichert man das Kupfer im Stein bis zur beginnenden Ausscheidung oder (wie auch im Mansfeld'schen) unter beginnender absichtlicher Bildung silber- und goldreicher Böden (bottoms) an (die elektrolysirt werden) und verwandelt den todtgerösteten Spurstein in Schwarzkupfer, das (vorraffinirt oder nicht) zur Elektrolyse geht, wobei sich die Edelmetalle in den Anodenschlämmen finden und reines Elektrolytkupfer (mit nahe 100 Proc. Gehalt) sich bildet. Unreinere Kupfer, besonders in geringer Menge auftretend, benutzt man zur Vitriollaugerei (Oker, Freiberg u. s. f.), wobei die Edelmetalle sich ebenfalls in den Schlämmen finden.

Im nebenstehenden idealen Stammbaum (Fig. 105) sind alle Operationen zusammengestellt.

Für sehr arme, doch massenhaft auftretende Materialien hat man von jeher den „nassen Weg“ oder die „Laugerei“ dem trockenen Wege vorgezogen. So kommen z. B. oxydirte Kupfererze, wie Rothkupfererz, Malachit, Kupferlasur, häufig im Sandstein eingesprengt vor. Um Kupfer daraus zu gewinnen, zog man das Gestein mit roher Salzsäure aus und fällte aus der möglichst concentrirten Lösung das Kupfer durch Eisen.

Nach dem Verfahren von Hunt und Douglas[2]) wendet man zur Gewinnung von Kupfer auf nassem Wege eine Lösung von 120 Thln. Kochsalz oder 112 Thln. Calciumchlorid und 280 Thln. Eisenvitriol in 1000 Thln. Wasser an, zu der man dann noch 200 Thle. Kochsalz setzt. Erze, welche Oxyde enthalten, werden ohne Weiteres damit ausgezogen; carbonathaltige Erze werden erst geglüht und sind Sulfide vorhanden, so muss das Mineral erst geröstet werden. Dieses Verfahren beruht darauf, dass sich Ferrochlorid, $FeCl_2$, bildet, das bei Gegenwart von Kochsalz die Kupferoxyde in Chloride verwandelt. Ist nur Cuproxyd vorhanden, so fällt zugleich metallisches Kupfer aus:

$$3\,Cu_2O + 2\,FeCl_2 = Cu_2 + 2\,Cu_2Cl_2 + Fe_2O_3.$$

Cuprioxyd wird folgendermaassen angegriffen:

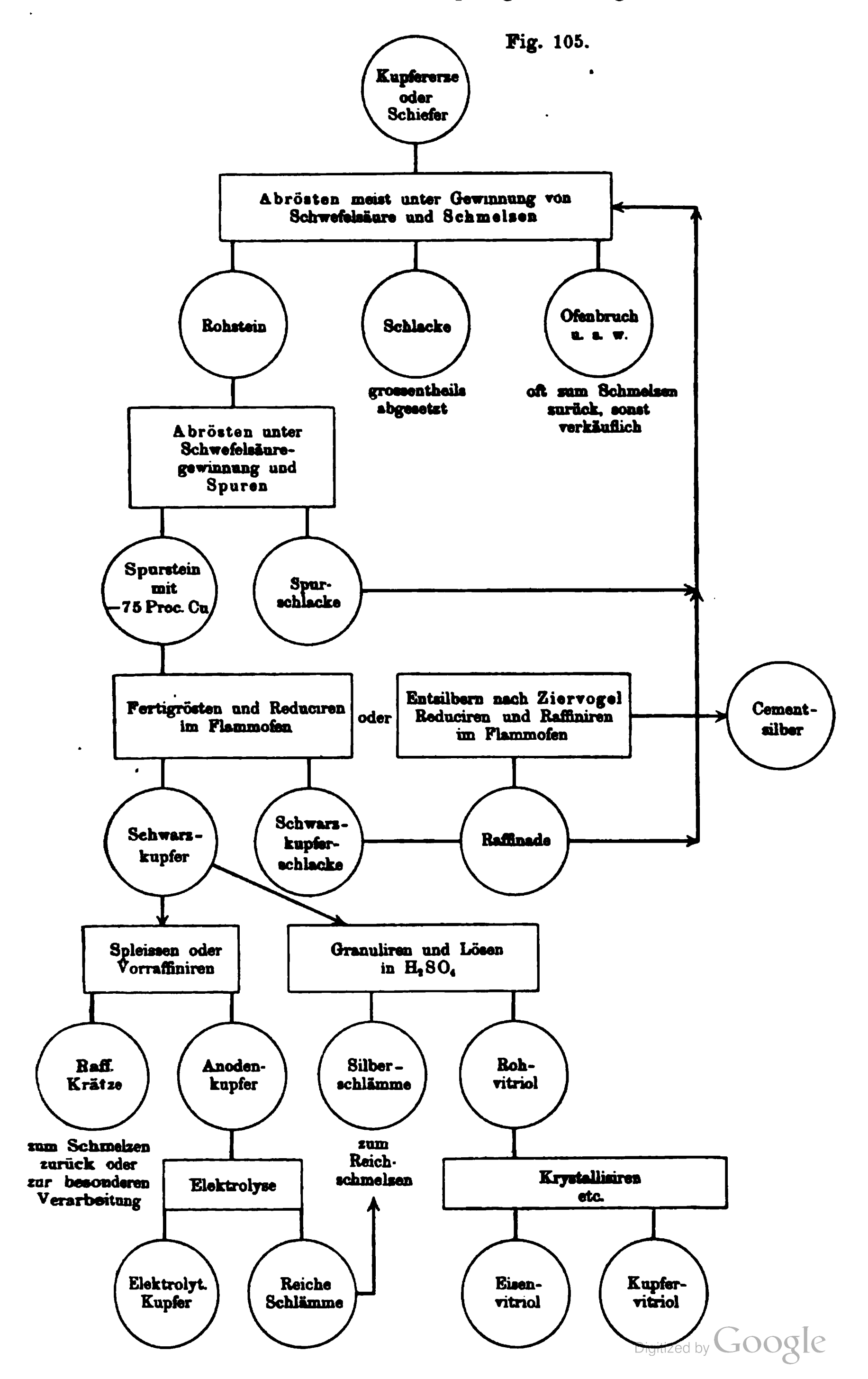
$$3\,CuO + 2\,FeCl_2 = Cu_2Cl_2 + CuCl_2 + Fe_2O_3.$$

---

[1]) Stammbaum bei Jungfer, S. 39. — [2]) Dingl. polyt. Journ. 166, 132, 139 u. 457.



Fig. 105.


Kupfererze
oder
Schiefer
Abrösten meist unter Gewinnung von
Schwefelsäure und Schmelzen
Rohstein
Schlacke
grossentheils
abgesetzt
Ofenbruch
u. s. w.
oft zum Schmelzen
zurück, sonst
verkäuflich
Abrösten unter
Schwefelsäure-
gewinnung und
Spuren
Spurstein
mit
−75 Proc. Cu
Spur-
schlacke
Fertigrösten und Reduciren
im Flammofen
oder
Entsilbern nach Ziervogel
Reduciren und Raffiniren
im Flammofen
Cement-
silber
Schwarz-
kupfer
Schwarz-
kupfer-
schlacke
Raffinade
Spleissen oder
Vorraffiniren
Granuliren und Lösen
in H_2SO_4
Raff.
Krätze
zum Schmelzen
zurück oder
zur besonderen
Verarbeitung
Anoden-
kupfer
Elektrolyse
Silber-
schlämme
zum
Reich-
schmelzen
Roh-
vitriol
Krystallisiren
etc.
Elektrolyt.
Kupfer
Reiche
Schlämme
Eisen-
vitriol
Kupfer-
vitriol

Das Cuprochlorid, welches in Wasser unlöslich ist, wird von den vorhandenen Chloriden in Lösung gehalten und dann wie das Cuprichlorid durch Eisen zersetzt, von dem man natürlich weniger verbraucht, als wenn nur die letztere Verbindung vorhanden wäre.

Weit verbreiteter ist heute eine andere Methode der Kupferextraction auf nassem Wege.

Der Schwefelkies, von dem jährlich allein in England 10000000 Centner zur Fabrikation von Schwefelsäure verbraucht werden, enthält gegen 3 Proc. Kupfer. Dasselbe ging früher verloren, da das Ausschmelzen sich nicht lohnte; jetzt aber gewinnt man es nach dem von Longmaid und Henderson vorgeschlagenen, später von Claudet, Philips u. A. modificirten Verfahren. Die gerösteten Kiese, welche der Hauptmenge nach aus Eisenoxyd, oft mit Kernen von Schwefelkupfer bestehen, werden mit 12 bis 15 Proc. grob gemahlenem Steinsalz gemischt und geröstet, wobei Kupferchlorid entsteht, das man mit Wasser auslaugt und aus der Lösung das Kupfer durch Eisen fällt.

Das Rösten geschieht in Flamm- oder Muffelöfen, welche zur dunklen Rothgluth erhitzt werden; damit die Operation erfolgreich ist, muss der geröstete Kies etwa $^1/_2$ Proc. mehr Schwefel als Kupfer enthalten; ist dieses nicht der Fall, so setzt man die erforderliche Menge von ungeröstetem Kies zu. Während des Röstens entwickeln sich Chlor, Salzsäure und Dämpfe von Eisenchlorid und Kupferchlorid, welche man durch einen Condensationsthurm leitet, in dem Wasser herabfliesst. Die Construction der zur chlorirenden Röstung angewandten Oefen ist verschieden, je nach der Art der Befeuerung oder Wärmeerzeugung.

Man arbeitet mit directer Feuerung und auch mit Gasfeuerung, je nach der Beschaffenheit der verfügbaren Brennstoffe.

Die Oefen mit directer Feuerung ähneln den Fortschaufelungsöfen und ihr Betrieb ist ebenfalls ein ähnlicher mit Voranbewegung der Einsätze. Die Gasflammöfen, welche man dazu anwendet, sind in den Fig. 106 bis 109 dargestellt. Das Gas wird in ausserhalb der Rösthütte gelegenen Regeneratoren erzeugt und strömt durch *E* in die Züge *F* unter die Sohle des Ofens und von da über das Röstgut nach der Abziehungsöffnung *M*. An jeder Giebelwand des Ofens (Fig. 108 und 109) befinden sich zwei Reihen von Oeffnungen, welche durch Schieber verschliessbar sind und auf die Feuercanäle theils unter der Sohle, theils über der Feuerbrücke ausmünden und durch die man die Hitze im Allgemeinen, sowie in bestimmten Stellen des Ofens reguliren kann. Das geröstete und chlorirte Material, in welchem der grösste Theil des Eisens in Form von Eisenoxyd vorhanden sein soll, wird einer wiederholten Laugerei unterworfen, wobei die aus den Condensationsthürmen der Röstanlage abfliessenden kupferreichen Laugen mit verwendet werden.

Die Laugen, welche immer noch viel Eisenchlorid enthalten, führen auch das Silber und das Gold des Rohmaterials gelöst mit sich und müssen zunächst von diesen Edelmetallen befreit werden. Das geschieht entweder durch einfache Verdünnung oder durch Fällen mit Kupfer oder mit Jodalkalien, ist aber immer umständlich und theuer.

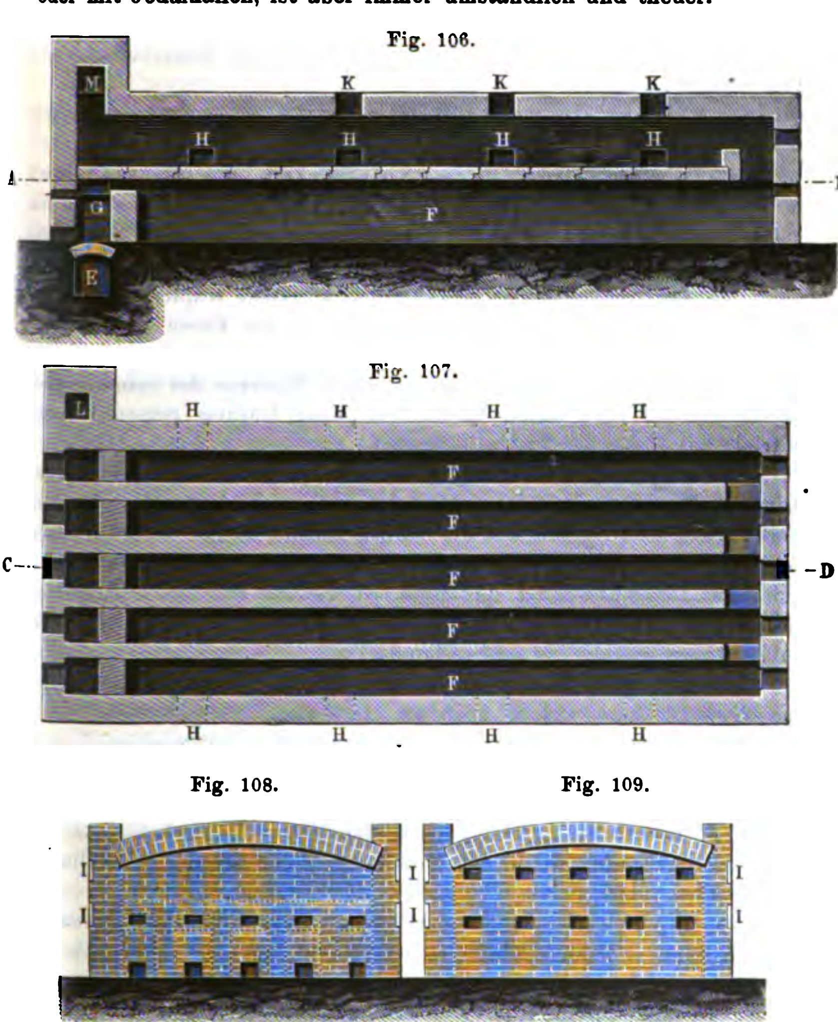


Fig. 106.

Fig. 107.

Fig. 108.

Fig. 109.

Die Fällung des Kupfers selbst geschieht mit metallischem Eisen, wobei wiederum eine abgestufte Arbeit stattfindet, indem Kupferreste durch Ueberschuss frischen Eisens, Eisenreste durch neue Lauge behandelt werden, um den Process stets rasch verlaufen zu lassen.

Die Verdünnung der Lauge behufs Abscheidung des Chlorsilbers und Chlorgoldes erschwert die spätere Fällung wenig (Witkowitz), nur verursacht das grössere Flüssigkeitsvolum Unbequemlichkeit.

Elektrische Kupferfällung aus der Lauge selbst ist bis jetzt nicht beliebt geworden, obschon dies der einfachste Weg wäre, sofern man das Eisen vorher beseitigen könnte.

Im Allgemeinen schlägt man zwei Wege zur Verarbeitung des Cementkupfers ein:

1. **Schmelzen und Raffiniren im Flammofen** wie gewöhnlich.
2. **Vorraffiniren im Spleissofen und Giessen von Anoden** daraus, die der Elektrolyse übergeben werden und Elektrolytkupfer, silber- und goldhaltende Schlämme und Anodenbruch geben.

Das auf trockenem Wege erhaltene käufliche Kupfer enthält gewöhnlich Spuren anderer Metalle, welche in den Erzen vorkommen; ferner kommen darin manchmal Arsen, Schwefel und Sauerstoff vor. Reines Kupfer erhält man entweder durch Erhitzen des reinen Oxyds in Wasserstoff oder durch Elektrolyse einer Lösung reinen Kupfervitriols mit Hülfe der Platinelektroden.

Das Kupfer hat eine eigenthümliche rothe Farbe und starken Glanz. Eigenthümlich ist, dass die rothen Lichtstrahlen, welche polirtes Kupfer ausgiebt, von der blauen Lösung seines Sulfates absorbirt werden, so dass, wenn man letztere von einer gewissen Concentration oder Dicke anwendet, das Metall silberweiss erscheint. T. Bailey hat, darauf gestützt, einen Reflexionscuprimeter construirt, um Kupfer in Lösungen quantitativ zu bestimmen [1]).

Das gediegene Kupfer findet sich oft in Krystallen des regelmässigen Systems, welche auch als Hüttenproduct auftreten. Lässt man Phosphorstücke mit blankem Kupferdrahte unter einer Lösung von Kupfersulfat mehrere Monate in Berührung, so bilden sich neben Kupferphosphid auch isolirte Octaëder von Kupfer (Wöhler); in derselben Form scheidet es sich auch in den Meidinger'schen Elementen aus und überhaupt, wenn das Metall aus einer Lösung sehr allmälig gefällt wird.

Das Kupfer ist sehr zähe, lässt sich zu feinen Blättchen auswalzen und zu dünnem Draht ziehen; es hat einen hackigen und nach dem Schmieden sehnigen Bruch. Eine Beimischung anderer Metalle macht es spröder und ertheilt ihm einen schuppig körnigen Bruch.

Das gediegene Kupfer hat das specif. Gew. 8,94; das specifische Gewicht des gegossenen Kupfers, welches fast immer kleine Hohlräume enthält, ist 8,92, das des geschmiedeten 8,95 und des reinen elektrolytischen 8,945 (Hampe). In sehr dünnen Schichten lässt es grünlich-

---

[1]) Journ. chem. Soc. 37, 418.



blaues Licht durch. Erwärmt man eine Kupfervitriollösung mit reinem Zink, so schlägt sich das Kupfer als schwammförmige Masse nieder, die nach dem Waschen und Trocknen ein zartes, mattes, dunkelrothes Pulver bildet.

Das Kupfer schmilzt bei 1045° [1]) und hat im geschmolzenen Zustande eine grünlichblaue Farbe; unmittelbar vor dem Schmelzen ist es so spröde, dass es sich zerreiben lässt.

Das flüssige Kupfer absorbirt verschiedene Gase, die beim Erkalten entweichen und es blasig machen, oder, wenn sie die eben gebildete Rinde zersprengen, das „Spratzen" verursachen, wobei die Gase unter Zischen entweichen. Die Absorption mancher Elemente in flüssigem Metall und ihr Ausstossen beim Erstarren wird wohl auch die Ursache der beim Erstarren des Kupfers beobachteten Ausdehnung sein. Trotzdem lässt es sich nicht zu Gusswaaren verwerthen, sondern giebt schlechte Abgüsse. Kupferschwamm absorbirt bei Rothgluth 0,6 und Kupferdraht 0,306 Volum Wasserstoff (Graham). Bei Weissgluth oder mit Hülfe von 600 Bunsen'schen Elementen lässt es sich im Wasserstoffstrome verflüchtigen.

(181) Das Kupfer findet mannigfache Verwendungen, namentlich für alle möglichen Arten von Pfannen und Kesseln, Röhren, Gravirplatten, Walzen für Kattundruck u. s. w.

Interessant ist, wenn auch noch wenig ergiebig, das von Elmore in England erfundene Verfahren, Kupfer auf rotirenden Kathoden elektrolytisch niederzuschlagen und durch ein hin und her bewegtes Polirwerk den eben entstandenen Niederschlag zu verdichten.

Die aus schmelzbaren Fettgemischen um feste Achsen gegossenen und oberflächlich leitend gemachten Kathodenkörper können die verschiedensten Gestalten haben, z. B. gegliederte Treppenpfosten etc.

Das auf diese Weise hergestellte Kupfer soll höhere Reissfestigkeit haben, als gewalzte oder geschmiedete Producte, doch ist das Verfahren nur bei billiger Wasserkraft lohnend.

Wegen des vorzüglichen Leitungsvermögens für Elektricität und seiner Zähigkeit wird Kupferdraht für elektrische Kabel in grosser Menge verbraucht; Kupferblech dient zum Dachdecken und als Schiffsbeschlag, welcher im Allgemeinen von geringer Dauer ist. Unter dem Einflusse des Seewassers und der Luft entsteht zunächst ein grüner Ueberzug, der hauptsächlich aus Kupferoxychlorid besteht. Wenn derselbe sich gebildet hat, scheinen verwickelte elektrische Vorgänge stattzufinden, wodurch der Beschlag zerfressen wird; aber der Grad und die Dauer, in welcher dieses statfindet, ist bei verschiedenen Kupferblechen auffallend verschieden. Schon seit mehr als 70 Jahren hat die englische Admiralität Untersuchungen über diesen Gegenstand

---

[1]) Violle, Compt. rend. 89, 702.



anstellen lassen. Davy empfahl zuerst, das Zerfressen durch Berührung mit elektropositiveren oder leichter oxydirbaren Metallen zu verhindern. Es stellte sich heraus, dass, wenn man Zink als Schutzmittel anwendet, das Kupfer nicht mehr angegriffen wird, wenn die Oberfläche des ersteren $^1/_{150}$ der des Kupfers ausmacht. Es fand sich aber bald, dass dieses einen anderen Missstand mit sich brachte; auf dem geschützten Kupfer setzten sich, wie auf Holzschiffen, solche Massen von Seepflanzen, Mollusken u. s. w. an, dass der Gang des Schiffes dadurch beträchtlich verzögert wurde. Man gab deshalb den Gebrauch von Zink wieder auf und suchte nun zu ermitteln, welchen Einfluss der physikalische Zustand und die chemische Zusammensetzung des Kupfers auf dessen schnellere oder langsamere Zerstörung hat, ohne jedoch zu ganz bestimmten Resultaten zu kommen.

Neuerdings wendet man zu Schiffsbeschlägen statt Kupfer verschiedene Legirungen desselben mit Zink an, welche Muntzmetall, Sterrometall, Deltametall etc. genannt und weiter unten beschrieben werden.

Galvanoplastik.

(182) Es ist schon erwähnt worden, dass bei der Elektrolyse von Kupfersulfat sich am negativen Pole metallisches Kupfer und am positiven Pole Sauerstoff und Schwefelsäure ausscheiden, wenn die Pole aus Platin oder einem anderen nicht direct oxydirbaren Körper bestehen. Wendet man aber Kupferplatten als Elektroden an, so entwickelt sich kein Sauerstoff; die positive Polplatte löst sich allmälig auf und auf der negativen scheidet sich eine der in Lösung gegangenen gleiche Menge Kupfers aus. De la Rive, welcher 1836 eine neue Form der Daniell'schen Batterie construirte, fand, dass das Kupfer sich als fest zusammenhängende Masse ausscheidet und einen genauen Abdruck des negativen Poles bildet, so dass selbst der kleinste Riss darauf deutlich abgebildet ist[1]). Diese Beobachtung wurde von anderen Physikern verfolgt, und 1839 veröffentlichte Prof. Jacobi in Petersburg sein galvanoplastisches Verfahren, mit dem man irgend eine auf einer Kupferplatte erzeugte Gravirung, sowie Medaillen, Stereotypplatten u. s. w. als Abdrücke erhalten kann, welche die feinsten Vertiefungen oder Erhöhungen mit der grössten Schärfe zeigen. Auf der so erhaltenen Form oder Matrize konnte man dann wieder Kupfer niederschlagen und erhielt so eine genaue Copie des Originals.

Jetzt benutzt man bei der Galvanoplastik, die ausgedehnte Anwendung findet, Abgüsse des Originals von Gyps oder Abdrücke aus Guttapercha, die man durch einen Ueberzug von Bronzepulver oder feinem Graphit leitend macht. Besonders wichtig ist die Galvanoplastik zum Copiren von Holzschnitten, welche erst in Wachs oder

1) Phil. Mag. 1836.



Guttapercha abgedrückt werden, welches in warmem Wasser erweicht wird. Die so erhaltene Form wird dann mit Graphitstaub überzogen und mit dem negativen Pole der Batterie durch Drähte verbunden, bis die Kupferschicht eine genügende Dicke erlangt hat. Man nimmt sie dann ab und giesst auf die Rückseite eine Lage von Letternmetall oder Schnellloth, um sie genügend stark zu machen. In derselben Weise werden Gravirungen auf Stahl- oder Kupferplatten copirt, und die Galvanoplastik wurde auch und wird noch beim Buchdruck statt der Stereotypie angewandt, obschon hier vielfach billigere Materialien zur Anwendung kommen.

Um grössere Gegenstände, wie Statuen, galvanoplastisch darzustellen, wird das aus Gyps bestehende Original mit gekochtem Leinöl getränkt und sorgfältig mit Graphitstaub überzogen. Man hängt es dann im Kupfervitriolbade auf und bringt es in Verbindung mit der Batterie, bis sich eine etwa 1,5 mm dicke Kupferschicht niedergeschlagen hat. Es wird nun herausgenommen und an geeigneten Stellen durchsägt, worauf man den Gyps entfernen kann. Hierauf wird die Aussenseite mit einem Firniss überzogen und die Innenseite mit einer schwachen Lösung von Kaliumsulfid behandelt, damit sich eine dünne Schicht von Kupfersulfid bildet, welches verhindert, dass der weitere Niederschlag an der Form anhaftet. Die einzelnen Theile kommen dann wieder in das Kupferbad, und innerhalb eines jeden hängt man die positive Kupferplatte auf; wenn der Niederschlag die erforderliche Dicke erreicht hat, nimmt man die Stücke heraus und setzt sie zusammen. Auf diese Weise verfertigte seiner Zeit Christofle in Paris eine Statue von 9 m Höhe, die eine Dicke von 4,5 mm hat, 3500 kg wiegt und zu ihrer Anfertigung zehn Wochen erforderte. Der gewöhnliche Bronzeguss, sei er mit verlorenem Wachs oder mit falscher Metallstärke (Methode von München und Lauchhammer) ausgeführt, giebt insofern bessere Resultate, selbst bei kleinen Figuren, als er in kürzerer Zeit ausführbar ist.

An einer kleinen Reiterstatuette arbeitet ein geschickter Former drei bis fünf Tage, einschliesslich des Abgusses.

Von den vielen anderen Anwendungen der Galvanoplastik mag hier noch das Verkupfern von Insecten, Pflanzen und anderen zarten Gegenständen erwähnt werden. Man taucht dieselben erst in eine heiss gesättigte Lösung von Silbernitrat in Alkohol, nimmt sie heraus und lässt trocknen; dann setzt man sie dem Dampfe einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff aus, wodurch das Nitrat zu Silber reducirt wird, und schlägt darauf das Kupfer nieder, das man später versilbern oder vergolden kann.

Um eiserne Gegenstände zu verkupfern, benutzt man eine alkalische Lösung von Kupfercyanid in Kaliumcyanid. Auf diese Weise erzeugt man einen dünnen Kupferüberzug auf Stahlfedern und Galanteriewaaren, die dann meist versilbert oder vergoldet werden. Um

eine dicke, fest anhaftende Kupferschicht auf Eisen niederzuschlagen, verfährt man zuerst ebenso und bringt dann die schwach verkupferten Gegenstände in die Kupfersulfatlösung. H. Wilde in Manchester hat dieses Verfahren verbessert; er hat gefunden, dass, wenn die Sulfatlösung in Bewegung erhalten wird, der Niederschlag viel rascher gebildet wird, als wenn die Flüssigkeit in Ruhe ist; man kann so in einer Stunde 20 qdm Oberfläche mit 1 kg zähem Kupfer überziehen, oder mit 20 mal so viel, als wenn die Lösung nicht bewegt wird.

Wilde beobachtete ferner, dass, wenn man das Eisen auf etwas über 90° erhitzt, ehe man es in die warme Cyanidlösung taucht, das niedergeschlagene Kupfer keinen Wasserstoff einschliesst und folglich sehr fest haftet. Man benutzt dieses neue Verfahren zur Verkupferung von gusseisernen Walzen für den Kattundruck (doch hat hierfür eine gravirbare Legirung die Vorhand bekommen oder selbst Gummiwalzen). Nachdem dieselben in der Cyanidlösung schwach verkupfert sind, bringt man sie in das Sulfatbad und lässt sie darin sich rasch um eine horizontale Achse drehen. 1,8 kg Kupfer sind genügend, um eine Holzwalze von 0,9 m Länge und 0,4 m Umfang genügend zu bedecken; dieselbe wiegt dann 38 kg, während eine ebenso grosse, ganz aus Kupfer bestehende Hohlwalze 56 kg wiegt; die neuen Walzen sind aber nicht nur billiger und leichter als die Kupferwalzen, sondern haben noch einen anderen Vortheil. Wenn das Muster nicht mehr gebraucht wird, dreht man es bei den alten Walzen ab und gravirt ein neues, und wiederholt dieses, bis die Walze zu dünn geworden ist; bei den Eisenwalzen aber schlägt man, nachdem das Kupfer abgedreht worden ist, eine neue Kupferschicht nieder und hat so, was von grosser Wichtigkeit ist, immer Walzen von demselben Durchmesser.

Selbstverständlich wendet man statt gewöhnlicher Batterien heute nach dem Vorgange Wilde's allgemein Dynamomaschinen an, von denen er eine der ältesten Formen erfunden hatte und welche demnächst Elkington zur elektrolytischen Kupferraffination benutzt, wie sie sich nunmehr überall eingebürgert hat und der Ausgangspunkt für andere elektrometallurgische Operationen geworden ist.

Die Vorgänge hierbei und das Verhalten der Verunreinigungen sind besonders von Kiliani auf das Genaueste untersucht und besprochen worden [1]).

---

[1]) Berg- u. hüttenmännische Zeitung 1885, S. 249; danach Borchers, Elektrometallurgie, 1. Aufl., S. 125 u. ff.



Legirungen des Kupfers[1]).

(183) Das Kupfer ist ein sehr legirungsfähiges Metall und seine Verbindungen mit anderen Metallen gehören zu den technisch werthvollsten Materialien der Technik. Man unterscheidet[2]):

1. Kupferzinnlegirungen, oder echte Bronzen, Edelbronzen;

2. Kupferzinklegirungen, in kupferreichen Tomback und kupferärmeres Messing zerfallend;

3. Kupferbleilegirungen, ohne erhebliche Bedeutung und selten ohne andere Bestandtheile vorkommend;

4. Kupfer-, Zinn-, Zinklegirungen, gewöhnliche Bronzen und Rothgussmetalle, von hoher wirthschaftlicher Bedeutung;

5. Kupfer-, Zinn-, Zink-, Bleilegirungen, sogenannte schwarze Bronzen, meist zu Kunstgegenständen verarbeitet;

6. Kupfer-, Zink-, Nickellegirungen, Neusilberlegirungen, Alfenid, Alpacca, Packfong und andere weisse Metalle umfassend;

7. Kupfer-, Zink-, Eisenlegirungen als Eisenmessing zu kennzeichnen, Schiffsbeschlagsmetalle;

8. Kupfer-, Zinn-, Zink-, Antimonlegirungen, sogenanntes Britanniametall.

Dazu treten aber noch eine Reihe meist neuerer Zusammensetzungen zu ganz speciellen Verwendungen und oft nur als Legirungszusätze hergestellt.

Die Kupferzinnlegirungen umfassen die Geschützbronze mit 9 bis 10 Proc. Zinn, die Bildgussbronze mit sehr wechselnder Zusammensetzung (5 bis 15 Proc. Zinn), die Glockenbronze mit 22 bis 30 Proc. Zinn.

Die bekanntesten Kupferzinklegirungen sind: das Messing mit 30 bis 44 Proc. Zinn, das Tomback mit nur 15 Proc., andere Bestandtheile vorläufig vernachlässigt.

Die Kupferzinnlegirungen haben sehr verschiedene Zusammensetzungen, je nach der Verwendung, man macht daraus Maschinentheile und nimmt weniger zinnreichere Gemenge, während zu Bildsäulen oft zinkreichere bevorzugt werden.

In letzter Beziehung ist auch auf die Möglichkeit Rücksicht zu nehmen, eine gute Patina zu erhalten, worüber eine Menge Erfahrungen vorliegen, welche darthun, dass an gewissen Stellen und Standorten eine Patinabildung überhaupt unmöglich wird, dass aber zink-

---

[1]) Eine sehr interessante Studie über die Kupferlegirungen hat H. Ponthière in Löwen veröffentlicht: Les alliages du Cuivre. Extract des mémoires de l'union des Ingénieurs de Louvain. Daselbst 1889. — [2]) Siehe auch Dürre, Handbuch des Eisengiessereibetriebes unter Berücksichtigung verwandter Zweige, Bd. I, S. 226.

haltige Bronzen nicht so günstig sich verhalten, wie zinkfreie Gemenge. Ein Recept von Barbédienne-Paris empfiehlt trotzdem 90 Proc. Kupfer, 6,5 Proc. Zink und 3,5 Proc. Zinn.

Die bleihaltigen Kupferlegirungen werden vorwiegend durch die schwarzen, japanischen und andere Bronzen vertreten, in denen 15 bis 22 Proc. Blei sich finden.

Sehr interessant sind die durch Phosphor- und andere Zusätze in den echten und anderen Kupferlegirungen hervorgebrachten Festigkeitssteigerungen. Ausser Phosphor und Silicium hat man noch Magnesium, Mangan und andere leicht oxydirbare Zusätze gemacht, welche hauptsächlich durch Reduction der im Metallbade gelösten Suboxyde der Hauptbestandtheile reinigend und bessernd einwirken

Kupferaluminium oder Aluminiumbronze zeigt ebenfalls hervorragende Festigkeitsleistungen, die bis 60 kg pro Quadratmillimeter reichen, also den Gussstahl fast erreicht haben.

Aehnliches erzielen manche schmiedbare aluminium- und eisenhaltige Kupferzinklegirungen, wie das Durana-, Aich-, Muntz- und Sterrometall. Auch das Deltametall ist hier anzuführen, doch liegen völlig abschliessende Erfahrungen noch nicht vor.

Das Neusilber ist ein Messing, in welchem ein Theil des Zinks durch Nickel ersetzt ist, wie im Deltametall durch Eisen. Es wird mit 7 bis 20 Proc. Nickel dargestellt und die Schönheit steigt mit dem Nickelgehalt und giebt dann eine sehr gute Unterlage für galvanische Versilberung.

Christofle hat nach einer Zusammenstellung auf der Worldsfair in Chicago in Zeit von fünfzig Jahren 1843 bis 1893 einen Ausschlag von 350 Mill. Franken oder 280 Mill. Mark gehabt.

Die auf ihren Waaren elektrisch niedergeschlagene Silbermenge wird auf 300 Tons angegeben und von dem Hauptartikel, den Tafelbestecken, werden jährlich 240 000 Dutzend in 52 verschiedenen Mustern hergestellt [1]).

Andere ähnliche Legirungen, ebenfalls weisse Metalle, enthalten nur wenig Kupfer, wie auch das Britanniametall mehr eine kupfer- und antimonhaltige Zinnlegirung ist als eine Kupferlegirung (80 Proc. Zinn, 15 Proc. Antimon, 5 Proc. Kupfer und andere Metalle).

Aehnlich ist die Rolle, die das Kupfer in den Münzlegirungen und den Schmucksachen spielt; es härtet die Legirung, ohne ihr das Aeussere des Edelmetalls zu nehmen. In Münzen setzt man heute fast überall 10 Proc. Kupfer zu, während für Tafelgeräthe, Schmucksachen etc. verschiedene zum Theil gesetzlich garantirte Zusammensetzungen bestehen, die bis zu 33 Proc. Gold und 66 Proc. Kupfer (8karätiges oder Joujou-Gold) herabgehen können.

---

[1]) Dürre in Stahl und Eisen 1893, S. 1061.



Die Kupferproduction der Culturstaaten wird heute zu über 300 000 Tonnen angegeben, von denen nahezu die Hälfte aus Nordamerika stammt.

Kupfer und Wasserstoff.

(184) Kupferhydrid oder Kupferwasserstoff, Cu_2H_2, wird als gelber, sich bald rothbraun färbender Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit unterphosphoriger Säure auf nicht über 70° erwärmt. Er zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile, entzündet sich in Chlorgas und wird von Salzsäure wie folgt zersetzt[1]):

$$Cu_2H_2 + 2\,ClH = Cu_2Cl_2 + 2\,H_2.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von Natriumhyposulfit auf eine Lösung von Kupfervitriol (Schützenberger).

Kupfer und Sauerstoff.

(185) Diese Elemente bilden die folgenden vier Verbindungen:

Kupfertetrantoxyd oder Kupfersuboxyd . . . . Cu_4O,
Kupferhemioxyd oder Kupferoxydul . . . . . Cu_2O,
Kupfermonoxyd oder Kupferoxyd . . . . . . CuO,
Kupferdioxyd oder Kupferperoxyd . . . . . . CuO_2.

Von diesen Oxyden sind die beiden mittleren schon lange bekannt, da sie sich beim Erhitzen des Kupfers an der Luft bilden. Der Kupferhammerschlag, welcher beim Schmieden des Kupfers abfällt, ist ein Gemisch derselben; seine dem Metall zugekehrte Seite besteht aus rothem Oxydul und die Aussenseite aus schwarzem Oxyd. Nach Debray und Joannis bildet sich beim Erhitzen von Kupfer an der Luft zunächst Cuprioxyd, welches bei höherer Temperatur in Cuproxyd übergeht, und dieses zerfällt beim heftigen Glühen in Kupfer und Sauerstoff.

Dioskorides und Plinius erwähnen die rothe Verbindung, von der sie zwei Arten unterscheiden; die eine, welche, wenn man auf eben geschmolzenes Kupfer Wasser giesse, ausgespien werde oder ausblühe, wird Kupferblüthe (*flos aeris*) und die beim Schmieden des Kupfers abfallende Kupferschuppe (*squama aeris*) genannt.

Geber betrachtete die Calcination des Kupfers als auf Verbrennung des im Metall enthaltenen Schwefels beruhend (Bd. I, S. 3), und bei vielen späteren Chemikern ist von mehr oder weniger verkalktem Kupfer die Rede; aber erst Proust zeigte 1798 und 1799, dass der schwarze und rothe Kupferkalk zwei bestimmte Verbindungen sind.

[1]) Wurtz, Compt. rend. 18, 102. — [2]) Ibid. 99, 583 u. 688.

Kupfertetrantoxyd, Cu_4O, auch Kupferquadrantoxyd genannt, bildet sich nach H. Rose[1]), wenn man eine Lösung von Kupfervitriol zu einer verdünnten Lösung von Zinndichlorid und Aetzkali unter guter Abkühlung fügt. Hierbei wird erst Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$, gefällt, das dann durch das Zinndichlorid unter Bildung von Kaliumstannat reducirt wird:

$$4\,Cu(OH)_2 + 12\,KOH + 3\,SnCl_2$$
$$= Cu_4O + 6\,KCl + 3\,K_2SnO_3 + 10\,H_2O.$$

Kupfersuboxyd ist ein olivengrünes Pulver, das sich nur bei vollständigem Luftabschluss unter Wasser hält, da es sehr begierig Sauerstoff anzieht. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus der Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, welche es nach den folgenden Gleichungen zersetzen:

$$Cu_4O + 2\,HCl = Cu_2Cl_2 + 2\,Cu + H_2O.$$
$$Cu_4O + H_2SO_4 = CuSO_4 + 3\,Cu + H_2O.$$

Kupferhemioxyd, Cuproxyd, Kupferoxydul, Cu_2O, findet sich als Cuprit oder Rothkupfererz in Octaëdern und anderen Formen des regulären Systems oder Combinationen derselben; es hat eine lebhafte rothe bis braunrothe Farbe und häufig Diamantglanz, kommt aber auch erdig vor. Die Kupferblüthe oder Chalkotrichit, welche haarförmige Massen bildet, besteht aus kleinen, in einer Achsenrichtung sehr verlängerten Würfeln. Reiner Cuprit hat das specif. Gew. 5,75.

Künstlich kann man das Oxydul auf sehr verschiedene Weise bereiten; es entsteht, wenn man dicke Kupferdrähte in einer Muffel eine halbe Stunde auf Weissgluth und dann einige Stunden zur dunklen Rothgluth erhitzt, wobei es sich an den bleibenden Metallkern in dunklen Krystallmassen ansetzt (Marchand). Fein vertheiltes Kupfer wird schon unter Rothgluth zu Cuproxyd oxydirt, und wenn man das Metall durch Reduction des Oxyds im Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur erhalten hat, so verbindet es sich bei gewöhnlicher Temperatur schon mit dem Sauerstoff der Luft. Versetzt man eine Lösung von gleichen Theilen Kupfervitriol und Trauben- oder Invertzucker mit so viel Natronlauge, dass eine klare, blaue Lösung entsteht, und erwärmt gelinde, so setzt sich schön rothes Kupferoxydul in mikroskopischen Krystallen ab (Mitscherlich). Als nicht krystallinisches, rothes Pulver erhält man es, wenn man ein Gemenge von 5 Thln. Cuprochlorid und 3 Thln. Natriumcarbonat in einem bedeckten Tiegel gelinde glüht und den Rückstand mit Wasser auswäscht.

Cuproxyd entsteht auch bei langsamer Oxydation des Metalls unter Wasser; schon 1778 fand Sage Krystalle desselben an den Bruchstücken einer kupfernen Statue, die lange unter Wasser gelegen

[1]) Pogg. Ann. 120, 1.



hatte, und J. Davy beobachtete solche mit Kupferkrystallen gemischt an einem im Meere bei Corfu gefundenen antiken Helm.

Das künstliche Cuproxyd hat das specif. Gew. 5,34 bis 5,37 und ist um so schöner roth, je reiner und je feiner es vertheilt ist; es schmilzt bei Rothgluth und färbt Glasflüsse roth. Diese Eigenschaft war schon den Alten bekannt, und auch im Mittelalter verstanden einzelne Künstler, rothes Kupferglas darzustellen; die Kunst ging aber später gänzlich verloren und ist erst seit 1828 wieder bekannt geworden, als Engelhard die vom Berliner Gewerbeverein gestellte Aufgabe, die Darstellung des rothen, antiken Glases zu ermitteln, löste.

Cuprohydroxyd, $Cu_8O_3(OH)_2 = 4\,Cu_2O + H_2O$, entsteht als ein schön gelber Niederschlag, wenn man Cuprochlorid durch Kali oder Natron zersetzt; dasselbe enthält nur 3 Proc. Wasser, die erst bei 360° weggehen, ohne dass die Farbe sich verändert, welche erst bei dunkler Rothgluth in Roth übergeht; das Hydroxyd nimmt leicht Sauerstoff auf und färbt sich an der Luft bläulich. In Ammoniak löst es sich, sowie auch die wasserfreie Verbindung, zu einer farblosen Flüssigkeit, welche an der Luft sich rasch oxydirt und dunkelblau wird.

(186) Kupfermonoxyd, Cuprioxyd, Kupferoxyd, CuO, findet sich als Kupferschwärze oder Melakonit in schwarzen, erdigen Massen oder metallglänzenden Schuppen, seltener in deutlichen, monoklinen Krystallen (Maskelyne). Künstlich erhält man es durch gelindes Glühen des reinen Nitrats, Carbonats oder Hydroxyds als schwarzes Pulver, das beim starken Erhitzen zusammensintert und beim Schmelzpunkt des Kupfers unter Abgabe von 8,1 Proc. Sauerstoff schmilzt, wobei das Oxyd, $Cu_5O_3 = CuO + 2\,Cu_2O$, zurückbleibt.

Wenn man das amorphe Oxyd mit der fünffachen Menge Aetzkali glüht, so wird es zum Theil krystallinisch und bildet metallglänzende, reguläre Tetraëder (Becquerel); auch als Hüttenproduct hat man es in Krystallen beobachtet.

Das Kupferoxyd ist hygroskopisch und im Porcellanofen etwas flüchtig. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und andere Kohlenstoffverbindungen reduciren es leicht beim Erhitzen zu Metall unter Bildung von Wasser und Kohlendioxyd, weshalb es in der Elementaranalyse der organischen Verbindungen verwendet wird.

Glasflüsse werden durch das Oxyd schön grün gefärbt, was schon den Alten bekannt war, sowie den späteren Alchemisten, welche indessen, wie Raymund Lull, nur versteckt andeuten, dass man mit Kupfer künstliche Smaragde darstellen könne. Basilius Valentinus sagt: „In dem Schmaragd ist der *Sulphur Veneris*“, und im 16. Jahrhundert geben Alle, welche über die Nachahmung von Edelsteinen schrieben, an, dass Kupferkalk Glas grün färbt.

Cuprihydroxyd, $Cu(OH)_2$, wird erhalten, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes mit einem Alkali in der Kälte fällt, als hellblauer Niederschlag, der auch nach längerem Auswaschen fast stets etwas Alkali zurückhält. Reiner erhält man es, wenn man der Lösung vor dem Fällen Salmiak zusetzt und den Niederschlag mit warmem Wasser auswäscht. Die über Kalk getrocknete Verbindung wird beim Erhitzen auf 100° nicht verändert; erhitzt man aber die frisch gefällte mit Wasser, so schwärzt sie sich und geht in das Hydroxyd, $Cu_3O_2(OH)_2 = Cu(OH)_2 + 2CuO$, über.

Das Kupferhydroxyd löst sich leicht in wässerigem Ammoniak zu einer schön blauen Flüssigkeit auf, welche auch entsteht, wenn man Kupfer mit Ammoniak bei Luftzutritt behandelt. Mit viel Wasser verdünnt oder mit starker Kalilauge versetzt, scheidet die Lösung Cuprihydroxyd ab und beim Erhitzen das schwarze Hydrat.

Die Lösung des Kupferoxyds in Ammoniak hat die Eigenschaft, Cellulose (reine Baumwolle, Linnen, Filtrirpapier u. s. w.) aufzulösen[1]).

Aus der Mutterlauge von Cupriammoniumsulfat erhielten Malaguti und Sarzeau lange, dunkelblaue Nadeln von der Formel $4NH_3 + Cu(OH)_2 + 3H_2O$, welche beim Erhitzen unter Bildung von metallischem Kupfer verglimmen; erhitzt man einige an einer Stelle in einer Platinschale, so verlängert sich eine jede zu einer dünnen, gebogenen Röhre des Metalls[2]).

Kupferdioxyd, $CuO_2 + H_2O$, entsteht nach Thénard durch Einwirkung von verdünntem Wasserstoffdioxyd auf Cuprihydroxyd bei 0°. Es ist ein gelbbraunes Pulver, das in feuchtem Zustande sehr leicht in Cuprioxyd und Sauerstoff zerfällt; im trockenen dagegen erleidet es diese Zersetzung erst bei 180°[3]).

Salze des Kupfers.

(187) Dieselben bilden zwei Reihen, die dem Cuproxyd und dem Cuprioxyd entsprechen.

Cuprosalze.

Von diesen sind nur wenige im reinen Zustande bekannt, da die meisten Säuren das Oxydul in Metall und sich lösendes Monoxyd zersetzen und andere es zu letzterem oxydiren.

Cuprochlorid, Cu_2Cl_2, wurde zuerst von Boyle[4]) durch Erhitzen von Kupfer mit Quecksilberchlorid erhalten; er verglich den so erhal-

---

[1]) Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. 72, 102. — [2]) Ann. Chim. Phys. [3] 9, 438. — [3]) Krüss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2593. — [4]) Considerations and experiments about the origin of qualities and forms, 1664.



tenen Körper, von dem er beobachtete, dass er an der Luft grün wird, mit Harz oder Gummi, weshalb er *resina cupri* oder *cuprum gummatosum* genannt wurde. Proust erhielt es dann durch Einwirkung von Zinndichlorid auf Salze des Monoxyds, und J. Davy zeigte, dass es neben Cuprichlorid entsteht, wenn man Kupferfolie oder Feile in Chlorgas bringt, in welchem sie mit rothem Licht verbrennen. Leitet man Chlorwasserstoff über erhitztes Kupfer, so entsteht ebenfalls diese Verbindung, welche in durchsichtigen Tropfen abfliesst (Wöhler). Um es darzustellen, kocht man Cuprichlorid mit Salzsäure und Kupferfeile oder gefälltem Kupfer und setzt zweckmässig einige Platinschnitzel hinzu. Aus der filtrirten Lösung fällt Wasser weisses, krystallinisches Cuprochlorid, das im feuchten Zustande sich im Sonnenlichte bald schmutzig violett und schwarzblau färbt, wird es aber bei Abschluss von Licht und Luft getrocknet, so nimmt es, dem Licht ausgesetzt, nur eine schwach gelbliche Färbung an, was man verhindern kann, indem man das gefällte Chlorid mit einer Lösung von schwefliger Säure und dann mit Eisessig wäscht[1]). Aus heisser, concentrirter Salzsäure krystallisirt es in weissen, regulären Tetraëdern. Cuprochlorid erhält man auch, indem man ein inniges Gemenge von 2 Thln. Cuprioxyd und 1 Thl. Zinkstaub in kleinen Mengen in rohe, starke Salzsäure einträgt, bis Cuprochlorid sich auszuscheiden beginnt; setzt dann mehr Salzsäure zu und fährt mit dem Eintragen fort u. s. w., bis sich eine genügende Menge der Verbindung gebildet hat. Man lässt dann durch Absetzen klären und fällt durch Eingiessen in Wasser[2]). Es hat das specif. Gew. 3,70, schmilzt bei 434°, siedet zwischen 954 und 1032° (Carnelley und Williams) und giebt einen Dampf, der das specif. Gew. 6,93 hat[3]). An der Luft zieht es Wasser und Sauerstoff an und verwandelt sich in grünes Cuprioxychlorid.

Die salzsaure oder ammoniakalische Lösung des Cuprochlorids absorbirt Kohlenoxyd und bildet damit eine Verbindung, welche man beim Sättigen der concentrirten Lösung mit dem Gas in perlglänzenden Blättchen erhält (Berthelot). Dieselben haben wahrscheinlich die Formel $COCu_2Cl_2 + 2H_2O$, welche indessen noch nicht sicher ermittelt ist, da die Verbindung äusserst leicht Kohlenoxyd abgiebt. Auch Phosphorwasserstoff wird von der Lösung rasch absorbirt, und es bildet sich eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche so unbeständig ist, dass sie nicht analysirt werden konnte. Erhitzt man sie, so entweichen Salzsäure und Phosphorwasserstoff, und Kupferphosphid bleibt zurück[4]).

Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine abgekühlte gesättigte Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure scheiden sich perlgraue Nadeln

---

[1]) Rosenfeld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 954. — [2]) Heumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 720. — [3]) V. u. C. Meyer, ibid. 12, 1283. — [4]) Ribau, Compt. rend. 88, 581.



von der Zusammensetzung $HCuCl_2$ aus. Die Verbindung ist in Wasser löslich [1]).

Cuprobromid, Cu_2Br_2, entsteht unter Feuererscheinung, wenn Brom mit dunkel glühendem Kupfer zusammen kommt; es bildet eine bräunliche, krystallinische Masse, welche sich im Sonnenlicht blau färbt und das specif. Gew. 4,72 hat.

Cuprojodid, Cu_2J_2, entsteht durch directe Vereinigung der Elemente beim Erhitzen und durch Lösen von Kupfer in heisser concentrirter Jodwasserstoffsäure. Setzt man Kaliumjodid zu der nicht zu verdünnten Lösung eines Cuprisalzes, so fällt Cuprojodid aus und die Hälfte des Jods wird frei, welches man durch vorherigen Zusatz von schwefliger Säure oder Eisenvitriol verhindern kann:

$$2\,CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + 2\,KJ = Cu_2J_2 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4.$$

Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich am Licht wenig verändert und das specif. Gew. 4,41 hat; bei Rothgluth schmilzt es und erstarrt zu einer braunen Masse, die ein grünes Pulver giebt.

Cuprofluorid, Cu_2F_2, bildet sich durch Behandlung von Cuprohydroxyd mit Flusssäure und ist ein rothes Pulver, welches beim Erhitzen zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt, die zu einer scharlachrothen Masse erstarrt. In concentrirter Salzsäure löst es sich mit schwarzer Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt es als weisses, bald roth werdendes Pulver aus.

Mauro [2]) bestreitet die Existenz des Cuprofluorids und hält die entstehende Verbindung für ein Gemenge. Poulenc [3]) erhielt indess die Verbindung im wasserfreien Zustande durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Cuprochlorid bei einer Temperatur von 1100 bis 1200°. Auch durch starkes Erhitzen des Cuprifluorids bildet sich die Verbindung. Dieselbe resultirt als eine rubinrothe, transparente Masse von krystallinischem Bruch, welche an der Luft in Cuprifluorid übergeht.

(188) Cuprosulfit, $Cu_2SO_3 + H_2O$, entsteht, wenn man Schwefeldioxyd in ein Gemisch von Wasser und Ammoniumcuprosulfit leitet, und krystallisirt in mennigroth gefärbten Säulen. Fügt man zu einer überschüssigen Lösung von Ammoniumsulfit eine Lösung von Kupfervitriol, so bildet sich zuerst ein gelbbrauner Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Kupfervitriol und Erwärmen wieder verschwindet. Aus der Lösung setzt sich dann Ammoniumcuprosulfit, $(NH_4)_2SO_3, Cu_2SO_3$, in sechsseitigen, farblosen Blättchen ab. Ein anderes Doppelsalz, $(NH_4)_2SO_3, 2\,Cu_2SO_3$, entsteht, wenn man Kupfer-

[1]) H. Neumann, Monatsh. f. Chemie 1894, S. 489. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, S. 2. — [3]) Compt. rend. 1893, p. 116.



vitriollösung mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumsulfit und so viel schwefliger Säure versetzt, dass kein Niederschlag entsteht. Lässt man die Lösung in einem verschlossenen Gefässe stehen, so krystallisirt das Salz in weissen, stark lichtbrechenden Blättchen. Erhitzt man die Flüssigkeit, so scheiden sich glänzend cochenillerothe Körner oder Schuppen von Cupricuprosulfit, $CuSO_3 + Cu_2SO_3 + 2H_2O$, aus.

Cuprocyanid, $Cu_2(CN)_2$. Wenn man Kaliumcyanid zu Kupfervitriollösung setzt, so entsteht zuerst ein braungelber Niederschlag von Cupricyanid, welcher sich rasch in grüne, glänzende Krystallkörner von Cuprocupricyanid, $Cu_3(CN)_4 + 5H_2O$, verwandelt, indem Cyan entweicht. Dasselbe giebt schon unter 100° Wasser und Cyan ab und geht in weisses Cuprocyanid über. Dasselbe entsteht auch bei Einwirkung von Kaliumcyanid auf Cuprochlorid, und wenn man wässerige Blausäure mit Kalilauge versetzt und dann Kupfervitriollösung und Salzsäure zusetzt. Man kann diese Reaction zum Nachweis von Blausäure benutzen (Lassaigne); dieselbe ist aber weniger charakteristisch als die anderen Reactionen auf diese Säure, weil Jodwasserstoff einen ähnlichen Niederschlag von Cuprojodid erzeugt.

Cuprocyanid bildet mit den Cyaniden der Alkalimetalle lösliche Doppelsalze. Aus ihren Lösungen fällt Bleinitrat weisses Bleicuprocyanid. Schwemmt man es in Wasser auf, leitet so viel Schwefelwasserstoff ein, dass nur das Blei in Sulfid verwandelt wird, so erhält man eine Lösung von Cuprocyanwasserstoff, der beim Verdunsten sich in Blausäure und Cuprocyanid zersetzt, welches sich in sehr kleinen, aber ausserordentlich glänzenden, farbenspielenden, monoklinen Prismen ausscheidet [1]).

Cuprothiocyanat, $Cu_2(SCN)_2$. In einer Lösung von Kupfervitriol erzeugt Kaliumthiocyanat einen schwarzen Niederschlag von Cuprithiocyanat, welcher sich beim längeren Stehen oder Auswaschen in weisses Cuprothiocyanat verwandelt. Bei Gegenwart von Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol, Schwefeldioxyd u. s. w., fällt es gleich aus:

$$2CuSO_4 + SO_2 + 2KSCN + 2H_2O$$
$$= Cu_2(SCN)_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Man benutzt diese Reaction manchmal zur Trennung des Kupfers von anderen Metallen und zu seiner quantitativen Bestimmung.

Cuprisalze.

(189) Dieselben sind im wasserfreien Zustande farblos oder gelb, im wasserhaltigen grün oder blau. Sie verbinden sich mit Ammoniak in verschiedenen Verhältnissen zu eigenthümlichen Verbindungen, von

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 78, 370.



welchen viele sich in Wasser mit tiefblauer Farbe lösen. Die meisten normalen Salze sind in Wasser löslich; die basischen Salze dagegen gewöhnlich unlöslich. Alle Salze des Kupfers sind giftig und wirken brechenerregend; die löslichen schmecken unangenehm metallisch und röthen blaues Lackmuspapier.

Cuprichlorid, $CuCl_2$, entsteht beim Verbrennen von Kupfer in überschüssigem Chlor, oder wenn man das wasserhaltige, krystallisirte Chlorid erhitzt; es ist ein braungelbes Pulver, das bei 498° schmilzt und beim Glühen in Cuprochlorid übergeht. In Wasser löst es sich leicht zu einer grünen Flüssigkeit, welche man auch durch Lösen des Oxyds oder Carbonats in Salzsäure erhält; beim Eindampfen krystallisirt $CuCl_2 + 2 H_2O$ in rhombischen Prismen oder Nadeln. Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich; seine concentrirte Lösung ist smaragdgrün und wird beim Verdünnen bläulichgrün und dann hellblau. Die alkoholische Lösung verbrennt mit schön grüner Flamme.

Leitet man in eine stark abgekühlte Lösung von Cuprichlorid Chlor und Salzsäuregas ein, so scheiden sich dunkelgrünbraune Krystallnadeln von der Zusammensetzung H_3CuCl_5 aus [1]).

Basisches Cuprichlorid oder Cuprioxychlorid, $Cu_3O_2Cl_2 + 4 H_2O$ oder $2 Cu(OH)Cl + Cu(OH)_2 + H_2O$, entsteht als blassgrüner Niederschlag, wenn man Kalilauge zu überschüssiger Kupferchloridlösung fügt. Beim Glühen wird die Verbindung unter Wasserverlust braun und schwarz; beim Befeuchten wird die Masse unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser wieder schön grün. Wenn man eine Lösung von Kupferchlorid mit Kupferhydroxyd digerirt oder so viel Aetzkali zusetzt, dass in der Kälte vollständige Fällung eintritt, so erhält man die Verbindung $Cu_4O_3Cl_2 + 4 H_2O$, welche auch natürlich als Atakamit in grünen, rhombischen, diamantglänzenden Krystallen in Chili, Bolivia und anderen Orten vorkommt. Nach Field bildet sich dieses Mineral noch jetzt an der Seeküste Chilis durch Einwirkung des Salzwassers auf Kupferkies. Künstlich krystallisirt wird dieses Oxychlorid durch Erhitzen von Kochsalz mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat auf 100° erhalten:

$$6 NH_3 + 4 CuSO_4 + 2 NaCl + 3 H_2O$$
$$= 3 (NH_4)_2SO_4 + Cu_4O_3Cl_2 + Na_2SO_4.$$

Ferner entsteht diese Verbindung, wenn man Kupferblech bei Luftzutritt wiederholt mit Salzsäure oder Salmiaklösung befeuchtet und eine Lösung von Kupfervitriol mit wenig Chlorkalklösung kocht. Der nach den zwei letzteren Methoden erhaltene Körper kommt im Handel als lockeres, hellgrünes Pulver vor, das Braunschweiger

[1]) Neumann, Monatshefte f. Chemie 1894, S. 489.



Grün genannt wird. Beim Erhitzen wird es unter Wasserverlust schwarz und beim Befeuchten wieder grün.

Ausser diesen Oxychloriden kennt man noch andere, welche theils als Mineralien vorkommen, theils künstlich dargestellt werden.

Cuprichlorid und Ammoniak. Wasserfreies Cuprichlorid verschluckt Ammoniak und schwillt zu einem blauen Pulver von $CuCl_2 + 6NH_3$ auf; leitet man das Gas durch eine heiss gesättigte Lösung von Kupferchlorid, so erhält man eine dunkelblaue Lösung, aus der beim Erkalten kleine, dunkelblaue Octaëder oder zugespitzte, quadratische Säulen von $CuCl_2 + 4NH_3 + H_2O$ auskrystallisiren. Beide Verbindungen geben, wenn sie nicht über 150° erhitzt werden, ein graues Pulver, $CuCl_2 + 2NH_3$, das bei höherer Temperatur sich in Stickstoff, Ammoniak, Salmiak und Cuprochlorid zersetzt:

$$6CuCl_2 + 12NH_3 = 3Cu_2Cl_2 + 6NH_4Cl + 4NH_3 + N_2.$$

Wasser zerlegt es in die vorhergehende Verbindung und Salmiak, welche in Lösung gehen, während das Oxychlorid, $Cu_5O_4Cl_2 + 6H_2O$, als blaugrünes Pulver zurückbleibt.

Cupribromid, $CuBr_2$. Löst man Cuprioxyd in Bromwasserstoffsäure und lässt die Lösung über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume verdunsten, so scheidet sich das wasserfreie Bromid in dunklen, dem Jod ähnlichen Krystallen aus, welche sehr zerfliesslich sind und beim Glühen bei Luftabschluss in Cuprobromid und Brom zerfallen.

Durch Verdunsten einer in der Wärme gesättigten Lösung von Cupribromid in Bromkalium an der Luft erhielt Brun[1]) dunkelgrüne, quadratische Krystalle von Cuprioxybromid von der Zusammensetzung $CuBr_2 . 3Cu(NH)_2$. Wasserstoffsuperoxyd giebt in der obigen Lösung sofort diese Verbindung in Form eines hellgrünen amorphen Niederschlages.

Cuprijodid, CuJ_2, existirt nur in wässeriger Lösung, die man am besten erhält, indem man eine wässerige Jodlösung mit Cuprojodid schüttelt, wobei sie farblos wird und nur in dicker Schicht eine grünliche Färbung zeigt. Beim Eindampfen zersetzt sie sich unter Abgabe von Jod und Ausscheiden von Cuprojodid[2]).

Cuprifluorid, $CuF_2 + 2H_2O$, erhält man durch Lösen des Oxyds in Flusssäure und Abdampfen in kleinen, hellblauen Krystallen, die wenig löslich in kaltem Wasser sind und von kochendem zersetzt werden unter Abscheidung von blassgrünem Oxyfluorid, Cu(OH)F.

Poulenc[3]) erhielt das Cuprifluorid amorph, durch Einwirkung von geschmolzenem Fluorammonium auf die wasserhaltige Verbindung; dieselbe bildet ein weisses Pulver, welches sich durch Erhitzen auf eine

[1]) Compt. rend. 109, 66. — [2]) M. Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1064. — [3]) Compt. rend. 1893, p. 116.



Temperatur von 500°, in einem Strome von Fluorwasserstoff, in eine krystallinische Verbindung umwandelt.

(190) Kupfersulfat, $CuSO_4$, ist schon sehr lange unter dem Namen blauer Vitriol oder Kupfervitriol bekannt, da er in den Grubenwässern von Kupferbergwerken in Lösung enthalten ist; er wurde aber lange Zeit mit dem Eisenvitriol verwechselt, um so mehr, da beide häufig in Lösung vorkommen und auch zusammen krystallisiren. Basilius Valentinus scheint bereits erkannt zu haben, dass ein zugleich Eisen und Kupfer enthaltender Vitriol existirt; so sagt er: „Venus und Mars können in einen tugendhaften Vitriol zurückgebracht werden.“

Mit solchem gemischtem Vitriol arbeiteten die Alchemisten häufig da sie glaubten, er sei die *materia prima* zur Darstellung des Steins der Weisen: denn Valentinus sagt: „dass, wo Eisen und Kupfer vorhanden, der Saame des Goldes gemeiniglich nicht weit davon ist.“

Die künstliche Darstellung des Kupfervitriols wurde zuerst von van Helmont 1644 beschrieben, welcher ihn durch Erhitzen des Kupfers mit Schwefel und Befeuchten des Rückstandes mit Regenwasser erhielt. Glauber zeigte dann 1648, dass man ihn leichter durch Kochen von Kupfer mit Vitriolöl erhalte.

Kupfervitriol wird im Grossen auf verschiedene Weise gewonnen. In Lancashire stellt man sehr beträchtliche Mengen aus silberhaltigen, gerösteten Kiesen dar, welche man in Bleigefässen mit Kammersäure und Wasserdampf behandelt. Die Säure wird nur allmälig in kleinen Mengen zugesetzt, wobei fast alles Kupfer, etwas Eisen und kleine Mengen von Silber, Arsen, Antimon und Wismuth in Lösung gehen, während der Rückstand ausser etwas Kupfer alles vorhandene Blei und Gold enthält. Die schwach saure Lösung wird concentrirt und in mit Blei ausgefütterte Gefässe gebracht, in welchen man Kupferbleche aufhängt, auf denen sich das Silber, Antimon und Arsen niederschlagen, während das Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, zu Ferrosulfat, $FeSO_4$, oder grünem Vitriol reducirt wird und das meiste Wismuth sich als basisches Salz ausscheidet. Die klare Kupfervitriollösung zieht man dann auf ähnliche Tröge ab und lässt sie krystallisiren. Die Mutterlaugen werden, mit Schwefelsäure gemischt, zum Auslaugen frisch gerösteter Kiese benutzt, bis sie zuletzt zu eisenhaltig werden; man dampft sie dann ein und benutzt das auskrystallisirende Gemisch von Kupfer- und Eisenvitriol für landwirthschaftliche Zwecke.

Fig. 110.

Auf ähnliche Weise gewinnt man Kupfervitriol aus anderen schwefelhaltigen Kupfererzen oder Kupferstein, welche man sorgfältig röstet, so dass das Kupfersulfid in Kupfersulfat verwandelt wird, während

das Eisensulfid grösstentheils in Oxyd übergeht; durch Auslaugen erhält man eine Lösung von ziemlich eisenfreiem Kupfervitriol, den man aus der concentrirten Lösung auskrystallisiren lässt. Aus der Mutterlauge fällt man das Kupfer durch Eisenabfälle und verarbeitet die Lösung auf Eisenvitriol.

Gefälltes Kupfer wie auch Kupferhammerschlag werden auf Kupfervitriol verarbeitet, indem man sie in Flammöfen röstet und das Product in verdünnter Schwefelsäure löst.

Wenn Kupfer Gold und Silber enthält, wie das am Harz gewonnene, so behandelt man das granulirte Metall in Holzgefässen unter Luftzutritt mit warmer verdünnter Schwefelsäure, welche das Kupfer löst und Gold und Silber zurücklässt. Dieses einfache Verfahren, welches in Mansfeld zuerst angewandt wurde, wird jetzt vielfach benutzt, nicht allein, um andere Metalle von Kupfer zu trennen, sondern auch um verschiedenartige Kupferabfälle auf Kupfervitriol zu verarbeiten.

Kupfervitriol wird auch als Nebenproduct bei anderen Processen gewonnen, wie bei Ziervogel's Verfahren der Gewinnung des Silbers aus dem Mansfelder Kupferschiefer, sowie bei Rössler's Goldscheidung aus altem Silber, welches stets eine geringe Menge Gold enthält, und welches man durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure gewinnt, wobei Silbersulfat und Kupfersulfat entstehen. Aus der Lösung der Salze schlägt man das Silber durch Kupfer nieder und erhält so reinen Kupfervitriol.

Kupfervitriol krystallisirt aus der warm gesättigten Lösung beim Erkalten in durchsichtigen, blauen, triklinen Krystallen, Fig. 110, von der Formel $CuSO_4 + 5H_2O$, welche das specif. Gew. 2,28 haben. 100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale:

bei	10°	20°	30°	50°
$CuSO_4 + 5H_2O$	36,95	42,31	48,81	65,83

bei	70°	90°	100°
$CuSO_4 + 5H_2O$	94,60	156,44	203,32

In absolutem Alkohol ist er unlöslich und in verdünntem Alkohol löst er sich nur wenig. Erhitzt man das Salz einige Zeit auf 100°, so bleibt das Hydrat $CuSO_4 + H_2O$ als bläulichweisse, zerreibliche Masse zurück, welche zwischen 220 bis 240° in das wasserfreie Salz übergeht, das eine weisse Masse bildet, welche sehr begierig Wasser anzieht und sich dabei blau färbt. Diese Reaction benutzt man zuweilen, um Feuchtigkeit in organischen Flüssigkeiten nachzuweisen. In farblosen Krystallen erhält man die wasserfreie Verbindung, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf Kupfer in verschlossenen Gefässen einwirken lässt.

Das wasserfreie Sulfat sowie Kupfervitriol absorbiren unter Wärmeentwickelung 2 Mol. Salzsäuregas unter Bildung von Kupferchlorid

und freier Schwefelsäure. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man Kupfervitriol mit überschüssiger Salzsäure behandelt, worin er sich unter starker Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit löst, aus der beim Concentriren Kupferchlorid auskrystallisirt. Dieses Verhalten des Kupfersulfats benutzt man zur Entfernung von Chlorwasserstoff aus Gasgemischen, z. B. aus Kohlendioxyd, welches mit Salzsäure dargestellt wurde.

Der Kupfervitriol findet vielfältige Anwendungen, namentlich in der Färberei und Kattundruckerei und zur Darstellung anderer Kupferpräparate, wie des Scheele'schen und Schweinfurter Grüns. In grossen Mengen wird er in der Galvanoplastik verbraucht.

Das Kupfer bildet eine Reihe basischer Sulfate. Erhitzt man das normale Sulfat mehrere Stunden zur dunklen Rothgluth, so bleibt ein amorphes, orangegelbes Pulver von

$$SO_2\begin{matrix}<O-Cu>\\<O-Cu>\end{matrix}O,$$

welches mit kaltem Wasser unter Vermeidung jeglicher Erwärmung zusammengebracht in Kupfervitriol und das unlösliche, grüne, basische Sulfat, $CuSO_4 + 3Cu(OH)_2$, übergeht, während kochendes Wasser das Salz $CuSO_4 + 2Cu(OH)_2$ bildet, welches man in grünen, glänzenden, rhombischen Prismen erhält, wenn man Kupfervitriol einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt[1]). Dieses, sowie andere basische Salze entstehen auch, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit Kali oder Ammoniak unter bestimmten Bedingungen behandelt, und einige kommen auch als Mineralien vor, wie Brochantit, $2CuSO_4 + 5Cu(OH)_2$, welcher in glänzend grünen, rhombischen Tafeln krystallisirt und künstlich sich in warzenförmigen Krystallmassen bildet, wenn man porösen Kalkstein in eine Kupfervitriollösung legt.

(191) Ammoniakverbindungen des Kupfersulfats. Wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit Ammoniak versetzt, so fällt erst basisches Sulfat nieder, das sich bei weiterem Zusatz wieder zu einer tief und rein blauen Flüssigkeit löst, welche die Verbindung $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ enthält; dieselbe wurde zuerst von Stisser 1693 als *arcanum epilepticum* beschrieben und auch *cuprum ammoniacale* oder Kupfersalmiak genannt. Um das Salz in schönen Krystallen zu erhalten, schichtet man auf die concentrirte Lösung starken Alkohol und lässt ruhig stehen; man erhält so lasurblaue, durchsichtige, rhombische Prismen, welche durch Anhäufung von Combinationsflächen fast cylindrisch erscheinen. An der Luft verlieren sie Ammoniak und zerfallen allmälig in Ammoniumsulfat und basisches Kupfersulfat.

---

1) Shenstone, Journ. chem. Soc. 47, 375.



Erhitzt man es allmälig auf 150°, so erhält man ein apfelgrünes Pulver von $CuSO_4 + 2NH_3$.

Trockenes Kupfersulfat absorbirt unter starker Erwärmung trockenes Ammoniak und bildet ein schön blaues Pulver von $CuSO_4 + 5NH_3$, welches, wie auch die vorhergehende Verbindung, beim Erhitzen auf 200° sich in $CuSO_4 + NH_3$ verwandelt (Graham)[1]).

(192) Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2$. Glauber erwähnt in seinen „Furnis novis philosophicis" 1648, dass eine Lösung von Kupfer in Salpetersäure beim Abdampfen einen grünen Rückstand hinterlässt, und Boyle zeigte 1664, dass man aus dieser Lösung Krystalle erhalten kann, und dass sie die Flamme grün und blau färbt. Um Kupfernitrat darzustellen, löst man Kupferhammerschlag oder Kupferoxyd in verdünnter Salpetersäure und verdampft zur Krystallisation. Man erhält so schöne blaue Prismen von $Cu(NN_3)_2 + 3H_2O$, welche ätzend metallisch schmecken und die Haut zerfressen; bei niederer Temperatur krystallisirt das Salz in Tafeln mit 6 Mol. Krystallwasser. Das wasserfreie Nitrat ist nicht bekannt, da schon bei 65° neben Wasser auch Salpetersäure entweicht und sich das basische Salz $Cu_2(OH)_3NO_3$ bildet (Graham)[2]).

Kupfernitrat ist sehr löslich in Wasser und zerfliesslich; aus seiner concentrirten Lösung wird es durch Salpetersäure vom specif. Gew. 1,522 als Krystallpulver gefällt (Mitscherlich)[3]).

Da das Salz sich so leicht zersetzt, hat es stark oxydirende Eigenschaften; tränkt man Papier mit seiner Lösung, so entzündet es sich beim Erwärmen weit unter Glühhitze und wickelt man das krystallisirte Salz in Stanniol ein, so tritt lebhafte, oft mit Funkensprühen begleitete Zersetzung ein[4]). Wenn man seine Lösung mit Ammoniumnitrat verdampft, so findet bei einer gewissen Concentration heftige Verpuffung statt.

Das Kupfernitrat findet in der Färberei und Kattundruckerei Verwendung.

(193) Phosphate des Kupfers. Das normale Salz, $Cu_3(PO_4)_2 + 3H_2O$, erhält man am besten, wenn man das Carbonat in verdünnter Phosphorsäure löst und die Lösung auf 70° erhitzt; das schöne blaue Krystallpulver zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser in verschlossenen Röhren in Phosphorsäure und das basische Salz $PO_4{<}^{Cu}_{CuOH}$ (Debray), welches als Libethenit vorkommt. Das künstlich dargestellte bildet rhombische Pyramiden, und das natürliche krystallisirt

[1]) Ueber Cupriammoniumdoppelsalz siehe: Th. W. Richards und H. G. Shaw, Amer. Chem. Journ. 15, 642 und Chem. News 69, 21. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 29, 13. — [3]) Pogg. Ann. 18, 159. — [4]) Higgins, Crell's Chem. Journ. 1, 171.

in dunkelgrünen Prismen mit Harzglanz, kommt aber auch in derben und nierenförmigen Massen vor. Ein anderes basisches Salz ist Phosphorkupfererz, das in kleinen monoklinen Prismen krystallisirt und dessen Zusammensetzung nahezu der Formel $PO_4(CuOH)_3$ entspricht. Ausserdem finden sich noch andere basische Phosphate als Mineralien.

Arsenate des Kupfers. Dieselben sind den Phosphaten sehr ähnlich und kommen als basische Salze in der Natur vor, wie Olivenit, $AsO_4 \lessgtr^{Cu}_{CuOH}$, welcher in bräunlichgrünen, rhombischen Prismen krystallisirt und künstlich erhalten wird, wenn man das durch Erhitzen einer Lösung von Kupfernitrat mit Calciumarsenat auf 60° erhaltene blaue amorphe Orthoarsenat, $Cu_3(AsO_4)_2 + 2H_2O$, mit der Flüssigkeit auf wenig über 100° erhitzt (Debray). Klinoklas oder Strahlerz, $AsO_4(CuOH)_3$, bildet dunkelgrüne, glas- oder harzglänzende Prismen.

Kupferarsenit, $CuHAsO_3$, wurde von Scheele durch Fällen einer Lösung von Kaliumarsenit mit Kupfervitriol erhalten. Es ist ein zeisiggrüner Niederschlag, der als Farbe unter dem Namen Scheele'sches oder schwedisches Grün Verwendung findet. In Kalilauge löst sich das Salz mit blauer Farbe und zersetzt sich dann, schneller beim Erhitzen, unter Abscheidung von Cuproxyd.

(194) Silicate des Kupfers[1]). Von diesen kommen zwei als Mineralien vor.

Dioptas oder Kupfersmaragd, H_2CuSiO_4, findet sich im Kalkstein der Kirgisensteppe und bildet smaragdgrüne, durchsichtige Krystalle, welche rhomboëdrische Tetartoëdrie zeigen und das specif. Gew. 3,3 haben.

Chrysokoll oder Kieselkupfer, $H_2CuSiO_4 + H_2O$, bildet blaugrüne, traubenförmige oder nierenförmige Massen und findet sich mit anderen Kupfererzen.

Der Name *chrysocolla* kommt schon sehr früh vor und diente zur Bezeichnung der verschiedenartigsten Körper; ursprünglich bedeutete das Wort eine Substanz, welche zum Löthen von Gold diente (χρυσός, Gold, κολλάω, verbinden) und aus Urin dargestellt wurde, und demnach Phosphorsalz war, welches sich beim Löthen des Goldes mit Kupfer oder Messing blaugrün färbt. Der Name wurde dann auf andere blaue oder grüne Körper, namentlich kupferhaltige, übertragen und hierdurch entstand grosse Verwirrung, so dass später alle grünen Mineralien, wie Smaragd, Malachit u. s. w., sowie zum Löthen benutzte

[1]) Ueber Kupfer- und Siliciumlegirungen vergl. W. Hampe, Chem.-Zeitung 16, 726.



Körper, Chrysocolla genannt wurden, womit dann Brochant 1808 das zuerst von Agricola unter dem Namen Berggrün beschriebene Mineral bezeichnete.

(195) Carbonate des Kupfers. Man kennt nur basische Salze, von denen zwei in grösseren Mengen als Mineralien vorkommen.

Malachit, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$, bildet monokline Krystalle, meistens Zwillinge, welche aber selten deutlich ausgebildet sind; gewöhnlich findet er sich in dichten Massen, die ein faseriges Gefüge haben oder auch körnig und erdig sind. Seine Farbe ist smaragdgrün bis grasgrün und das specifische Gewicht schwankt zwischen 3,7 bis 4. Der Malachit findet sich mit anderen Kupfererzen zusammen; ausgezeichnet ist sein Vorkommen im Ural, wo er in mächtigen Massen auftritt; derselbe ist sehr häufig gestreift oder gebändert und wird, da er eine schöne Politur annimmt, zu Vasen, Tischplatten und verschiedenen Schmucksachen verarbeitet; sonst dient er als ein werthvolles Kupfererz. Künstlich erhält man Malachitkrystalle, wenn man porösen Kalkstein in eine Lösung von Kupfernitrat vom specif. Gew. 1,1 legt, bis sich derselbe mit basischem Nitrat bedeckt hat, und dann ihn in eine Lösung von krystallisirter Soda vom specif. Gew. 1,04 bringt, worauf sich dann nach einigen Tagen Malachitkrystalle bilden (Becquerel).

Fällt man eine Lösung von Kupfervitriol in der Kälte mit Natriumcarbonat, so erhält man einen blauen Niederschlag von $CuCO_3 + Cu(OH)_2 + H_2O$, welcher beim Stehen oder Erwärmen sich in ein Pulver von der Zusammensetzung des Malachits umwandelt; dieselbe Formel hat auch der Kupferrost oder edle Grünspan, der sich bei der Einwirkung von Luft und Wasser auf Kupfer bildet.

Azurit oder Kupferlasur, $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$, kommt mit Malachit und anderen Kupfererzen vor und bildet glänzende, monokline Tafeln oder kurze Prismen und derbe, dichte oder erdige Massen von lasurblauer Farbe mit dem specif. Gew. 3,50 bis 3,83. Wenn man krystallisirtes Kupfernitrat mit überschüssigen Kreidestücken unter einem Druck von 3 bis 4 Atm. erhitzt, so bilden sich allmälig krystallinische Warzen von Azurit (Debray).

In einer heissen Lösung von saurem Natriumcarbonat löst sich Azurit auf und beim Kochen fällt ein grünes Pulver von Malachit nieder.

Sulfide des Kupfers.

(196) Cuprosulfid, Cu_2S, findet sich als Kupferglanz in rhombischen, oft sechsseitigen Tafeln oder Prismen mit bleigrauem Glanz, die oft blau oder grün angelaufen sind und das specif. Gew. 5,977 haben. Dieselbe Verbindung entsteht beim Verbrennen von Kupfer

in Schwefeldampf als schwarze, spröde Masse, und beim Zusammenschmelzen grösserer Mengen von Kupfer und Schwefel erhielt Mitscherlich sie in Octaëdern.

Wenn man das durch Reduction des Carbonats in Wasserstoff erhaltene Kupferpulver mit über Schwefelsäure getrockneter Schwefelmilch, genau im Verhältniss von zwei Atomen des ersteren auf eins des letzteren, unter ganz gelindem Druck zusammenreibt, so tritt, wenn das Gemisch gleichförmig wird, eine bis zur Rothgluth steigende Temperaturerhöhung ein, und es bildet sich bläuliches Cuprosulfid (Winkelblech)[1].

Cuprisulfid, CuS, kommt als Covellin oder Kupferindig vor, welcher selten in hexagonalen Krystallen, sondern gewöhnlich derb auftritt, halbmetallischen Glanz, eine indigo- bis schwarzblaue Farbe und das specif. Gew. 5,6 hat. Künstlich bildet sich Kupferindig, wenn man Cuprosulfid mit Schwefelblumen nicht über den Siedepunkt des Schwefels erhitzt (Hittorf). Als braunschwarzen Niederschlag erhält man Cuprisulfid beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Cuprisalzes; derselbe oxydirt sich im feuchten Zustande sehr leicht an der Luft. Glüht man Cuprisulfid bei Luftabschluss, so zerfällt es in Schwefel und Cuprosulfid, welches, wenn man in einer Atmosphäre von Leuchtgas arbeitet, die Krystallform des Kupferglanzes annimmt (Frenzel).

Fällt man eine verdünnte, ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol mit Schwefelwasserstoff und wäscht den Niederschlag sehr sorgfältig mit Schwefelwasserstoffwasser, so löst er sich, wenn jede Spur einer Ammoniumverbindung entfernt ist, beim weiteren Auswaschen zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, welche durch Kochen nicht verändert wird, aber auf Zusatz geringer Mengen von Salzlösungen scheidet sich sofort Cuprisulfid aus, welches beim Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade als schwarzer Firniss zurückbleibt[2].

Stickstoff und Kupfer.

(197) Leitet man Stickstoff über glühendes Kupfer, so wird es nicht verändert; aber Ammoniak zerfällt damit in Berührung in seine Elemente, und das Metall nimmt vorübergehend Stickstoff auf, wobei es sehr porös und schieferig oder krystallinisch wird. Kupfernitrid, Cu_6N_2, wird als dunkelgrünes Pulver erhalten, wenn man Ammoniak anhaltend über gefälltes und auf 250° erhitztes Kupferoxyd leitet. Erhitzt man es an der Luft auf 300°, so zerfällt es unter Glühen in Stickstoff und Kupfer.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 21, 34. — [2]) Spring, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1142; s. auch Wright, Journ. chem. Soc. 43, 163.



Kupfer und Phosphor.

(198) Beide Elemente vereinigen sich bei Rothgluth (Marggraf). Wenn man Phosphor in geschmolzenes Kupfer einträgt und die Flüssigkeit bis nahe zum Erkalten umrührt, so bilden sich drei Schichten: die obere ist glänzend weiss, sehr hart und spröde und enthält 7 bis 12 Proc. Phosphor, die mittlere, welche die Hauptmenge ausmacht und 4 bis 6 Proc. Phosphor enthält, ist eine graue, körnige Masse, und die untere, deren Menge nur unbedeutend ist, enthält etwa $^1/_2$ Proc. Phosphor. Durch Zusammenschmelzen mit Kupfer lassen sich daraus Legirungen von bestimmtem Phosphorgehalt darstellen. Dieselben schmelzen, selbst wenn sie nur $^1/_2$ Proc. Phosphor enthalten, viel leichter als Kupfer. Ein Gehalt von 1 bis 1,5 Proc. vermehrt die Zähigkeit, welche bei Mehrgehalt nicht zunimmt, wohl aber die Härte [1]).

Cuprophosphid, $(Cu_2)_3P_2$, entsteht, wenn man Phosphorwasserstoff über erhitztes Cuprochlorid oder Phosphordampf über schwach rothglühendes Kupfer leitet. Es ist je nach der Temperatur, bei der es sich bildet, eine schwarze, graue oder fast silberweisse, metallisch glänzende Masse, die sehr spröde und, wenn sie bei sehr hoher Temperatur erhalten wurde, zusammengesintert ist und leicht Politur annimmt. Es löst sich kaum in Salzsäure, aber leicht in Salpetersäure.

Cupriphosphid, Cu_3P_2, bildet sich, wenn man Phosphorwasserstoff über erhitztes Cuprichlorid leitet. Dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen von Phosphor mit der Lösung eines Cuprisalzes. Es ist ein schwarzes Pulver, oder, bei hoher Temperatur gewonnen, eine grauschwarze, metallische Masse, die, in Wasserstoff geglüht, in die vorhergehende Verbindung übergeht.

Cupriperphosphid, Cu_3P_3, erhielt Rose durch Glühen von saurem Kupferphosphat, $CuHPO_4$, im Wasserstoffstrom. Es bildet sich auch, wenn man feinen Kupferdraht mit überschüssigem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren acht Stunden auf dunkle Rothgluth erhitzt, wobei man es als mattsilberglänzende, spröde Masse erhält [2]).

Kupfer und Arsen.

(199) Diese Elemente können sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden und einige Kupferarsenide kommen als Mineralien vor, wie Whitneyit, $Cu_{18}As_2$, welcher blassröthlich oder grauweiss, derb oder fein krystallinisch und hämmerbar ist. Algodonit, $Cu_{12}As_2$, ist derb, silberweiss bis stahlgrau, und demselben ähnlich ist der Domeykit,

---

[1]) Abel, Journ. chem. Soc. [2] 3, 249. — [2]) Emmerling, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 152.

Cu_6As_2. Der nach Reinsch's Methode aus einer Lösung von Arsentrioxyd in Salzsäure durch Kupfer abgeschiedene graue Niederschlag ist Cu_5As_2 und geht beim Glühen in Wasserstoff in Cu_6As_2 über. Schmilzt man gleiche Theile Arsen und Kupferfeile zusammen, so erhält man eine feinkörnige, weissgraue Legirung von Cu_4As_2. Wenn man Arsenwasserstoff durch eine Kupfervitriollösung leitet, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Cu_3As_2; dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von Arsenwasserstoff auf trockenes Cuprichlorid, sowie wenn man Kupferarsenat mit Kaliumcyanid schmilzt, wobei man sie als krystallinische, bläulichgraue, metallglänzende Masse erhält.

Ueber Festigkeit, Leitfähigkeit und Leitungswiderstand der Verbindungen des Kupfers mit Arsen hat W. Hampe Versuche angestellt [1]).

Erkennung und Bestimmung des Kupfers.

(200) Kupferverbindungen färben die nicht leuchtende Gasflamme oder Spitze der Löthrohrflamme grün oder blau, besonders bei Zusatz von Silberchlorid. Das Spectrum dieser Flamme enthält eine grosse Anzahl von Linien, von denen zwei violette, welche zwischen denen des Rubidiums und Cäsiums liegen, sehr charakteristisch sind. Das Funkenspectrum des Cuprichlorids ist ebenfalls sehr reich an Linien und enthält zwei sehr helle im Grün (Lecoq de Boisbaudran).

Schmilzt man eine Kupferverbindung mit Phosphorsalz oder Borax in der Oxydationsflamme, so erhält man eine Perle, die heiss eine grüne und kalt eine blaue Farbe hat. Im Reductionsfeuer wird sie, besonders auf Zusatz von etwas Zinn oder Zinndichlorid, undurchsichtig roth.

Kupfersalze werden aus ihrer Lösung durch Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt; der Niederschlag ist etwas löslich in Ammoniumsulfid, aber nicht in frisch bereitetem Natriumsulfid. Er löst sich leicht in warmer, verdünnter Salpetersäure zu einer hellblauen Lösung, welche auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak schön dunkelblau wird. Diese Reactionen benutzt man auch, um Kupfer von anderen Metallen zu trennen (s. § 158).

Quantitativ bestimmt man das Kupfer entweder als Oxyd oder als Metall. Im ersteren Falle fällt man die kochende Lösung mit reinem Kali oder Natron, kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, trocknet und glüht ihn. Will man es als Metall bestimmen, so darf die Lösung keine Salpetersäure enthalten, die man durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure leicht entfernen kann. Man bringt die Lösung in eine Platinschale, setzt etwas reines Zink hinzu und wenn nöthig, so viel Salzsäure, dass eine schwache Wasserstoffentwickelung eintritt. Das Kupfer scheidet sich zum Theil als fester

[1]) Chem.-Zeit. 16, 726.



Ueberzug auf dem Platin und theils als schwammige Masse aus. Wenn alles gefällt und das Zink gelöst ist, drückt man den Schwamm zusammen und wäscht durch Decantation wiederholt mit kochendem Wasser, trocknet im Dampfbad und wägt. Da reines Zink nicht immer zu beschaffen ist, so kann man es zweckmässig durch Cadmium ersetzen (A. Classen).

Sehr gute Resultate erhält man auch, wenn man das Metall durch den galvanischen Strom fällt; diese Methode wird auf Kupferhütten, wo täglich viele Bestimmungen ausgeführt werden, in neuerer Zeit allgemein benutzt[1]).

Das Atomgewicht ermittelte Berzelius durch Reduction von gefälltem Kupferoxyd mit Wasserstoff in zwei Versuchen zu 63,15; Erdmann und Marchand erhielten auf dieselbe Weise als Mittel aus fünf Versuchen 63,30, und Hampe, welcher mit grossen Mengen und sehr reinen Materialien arbeitete, fand bei der Reduction des Oxyds, sowie der Elektrolyse von Kupfervitriol das Atomgewicht 63,17[2]).

Th. W. Richards[3]) bestimmte das Atomgewicht des Kupfers aus der Silbermenge, welche das Kupfer aus einer Silbernitratlösung bei einer Temperatur unter 0° fällte und fand die Zahl 63,45; die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in Kupferbromid ergab 63,648, das Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen 63,645. Richards elektrolysirte ebenfalls Kupfersulfat und bestimmte in der von Kupfer befreiten Flüssigkeit die Schwefelsäure. Aus letzteren Versuchen ergab sich das Atomgewicht (O = 16) zu 63,605.

G. Hinrichs[4]) berechnet aus den Richard'schen Versuchen, aus dem elektrolytischen Verhältniss von Silber zu Kupfer, das Atomgewicht des letzteren zu 63,5.

Silber*) (*Argentum*).

Ag = 107,66.

(201) Das Silber war schon in sehr früher Zeit bekannt und die ältesten Namen, unter denen wir es kennen, deuten auf seine Farbe hin, wie hebräisch *Késeph*, dessen Wurzel bleich sein bedeutet, und griechisch ἄργυρος von ἀργός, weiss. Bei den Alchemisten hiess es Luna oder Diana und wurde mit deren Symbol ☽ bezeichnet.

---

[1]) Vergleiche: A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl. (J. Springer, Berlin) und A. Classen, Neuerungen in der Quant. Analyse durch Elektrolyse, 1895 (W. Knapp, Halle). — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 352; 16, 458. — [3]) Chem. News 58, 55. — [4]) Ibid. 68, 171.

*) Die Metallurgie des Silbers ist von Herrn Prof. Dr. Dürre neu bearbeitet worden. A. Cl.



Es kommt häufig im gediegenen Zustande vor und findet sich manchmal in bedeutenden Massen; so befindet sich im Museum in Kopenhagen eine Masse von Kongsberg in Norwegen, welche fünf Centner wiegt, und in Südperu wurde eine über acht Centner schwere Masse gefunden. Auch andere Bezirke, z. B. der des Oberen Sees im Staate Michigan u. s. w., weisen grössere Silbermassen auf. In Bleyberg (Belgien) wurde früher ein Vorkommen von gediegenem Silber verarbeitet, welches in eingesprengten Körnern im Kalkspath bestand und durch Digeriren in verdünnter Schwefelsäure von der Gangart befreit und dann direct in den Treibofen gesetzt wurde. Das gediegene Silber enthält gewöhnlich Gold, Kupfer oder Quecksilber und auch andere Metalle.

Die wichtigsten Silbererze sind: Silberglanz, Ag_2S, Silberkupferglanz, $(AgCu)_2S$, dunkles Rothgültigerz oder Pyrargyrit, Ag_3SbS_3, Sprödglaserz, Schwarzgültigerz oder Stephanit, Ag_5SbS_4, Polybasit, $9(Ag_2Cu_2)S + (SbAs)_2S_3$, und Silberhornerz, $AgCl$.

Weniger wichtig sind: lichtes Rothgültigerz oder Proustit, Ag_3AsS_3, Silberantimonglanz, $AgSbS_2$, Silberbromid, $AgBr$, Silberjodid, AgJ, und andere. Silber kommt auch im Meerwasser vor, was schon 1787 Proust bekannt war.

Für die Gewinnung des Silbers sind aber nicht allein die deutlich wahrnehm- und unterscheidbaren Silbererze wichtig, sondern auch sämmtliche Bleiglanze und viele andere Erzgemische, z. B. die Kupferkiese u. s. w.

Daher haben sich die ältesten Silberdarstellungsmethoden stets im Anschluss an die Blei- und Kupfergewinnung entwickelt und noch heute werden im Bereiche der genannten Arbeiten grosse Mengen Silbers gewonnen: man benutzt diesen Weg auch, um eigentliche Silbererze zu verwerthen, sobald sie im Verkehrsbereiche der Blei- und Kupferhütten auftreten.

Sie werden eben verbleit oder von den Steinen der Kupferarbeit ihres Edelmetallgehaltes beraubt und letzterer schliesslich im Werkblei oder im Schwarzkupfer angesammelt. Nur wenn Blei- und Kupfererze gänzlich fehlen, muss man zu Extractionsprocessen greifen, welche mit Quecksilber oder mit Lösungsmitteln ausgeführt werden.

Hiernach wird das Silber aus seinen Erzen durch verschiedene Verfahren gewonnen, man legirt es entweder mit Blei, indem man die Erze mit diesem Metall oder mit Bleiglanz schmilzt, wobei man gerade so verfährt wie bei der Bleiarbeit; das silberhaltige Blei wird dann bei Luftzutritt geschmolzen, um das Blei zu oxydiren. Nach der zweiten Methode sammelt man das Edelmetall im Schwarzkupfer an und gewinnt es durch Elektrolyse. Nach dem dritten Verfahren verbindet man das Silber mit Quecksilber, welches man dann durch Destil-

lation entfernt, und endlich bringt man es als ein Salz in Lösung und fällt es aus.

(202) Von diesen Verfahren ist das erste, welches Treibarbeit genannt wird, das älteste. Strabo erwähnt schon, dass man in Spanien das gewaschene Erz mit Blei zusammenschmelze, und das letztere dann abgiesse oder entferne (ἀποχυθέντος τοῦ μολύβδου). Auch Plinius beschreibt dieses Verfahren, das ihm indessen unverständlich gewesen zu sein scheint, denn er sagt: „Excoqui (das Erz) non potest, nisi cum plumbo nigro aut cum vena plumbi ..... et eodem opere ignium descendit pars in plumbum, argentum autem innatat ut oleum aquis.“ Es geht so viel aus dieser Beschreibung hervor, dass die Beimischungen in das Blei übergehen und das Silber auf den Schlacken schwimme. Nach den Erfahrungen des modernen Hüttenwesens kann man den Spruch umdrehen und sagen, das Silber wird fast ganz vom Blei aufgenommen und nur die Nebenstoffe gelangen in die Abfälle (Schlacken). Zur Gewinnung von Silber wurde diese Methode, welche Basilius Valentinus missverständlich „Saigern“ nennt, lange Zeit allein benutzt.

Das Treiben, d. h. das Oxydiren des Bleies und der anderen Metalle (mit Ausnahme des Goldes und eventuell der Platinmetalle) wurde früher ausschliesslich auf dem deutschen Treibherde ausgeführt, dem in der Neuzeit sich der englische Treibofen zugesellt hat, der anstatt Holz von Anfang an Steinkohlen braucht.

Der deutsche Treibherd ist ein Gebläseflammofen, dessen flacher Herd *b* mit Mergel ausgeschlagen ist; der seitlich liegende Feuerraum *WX* ist von dem Herd durch eine Brücke *p* getrennt, und durch Regulirung des Gebläsewindes der beiden Düsen *rr* kann man dem Feuer eine verschiedene Richtung und Ausbreitung geben (wobei man sich häufig eines vorgehängten Bleches, des sogenannten „Schneppers“ bedient, um den Wind besser zu lenken). Das Werkblei bezw. das Reichblei der später beschriebenen Concentrirarbeiten (Pattinson- und Parkes-Process) wird in dem kalten Ofen auf den Herd gesetzt und nach bestimmten Grundsätzen darauf vertheilt, dann eine bewegliche Haube aus Eisenstäben und Gestübbe oder Lehm darauf gesetzt, der Ofen langsam angefeuert und der Einsatz allmälig zur Schmelze gebracht.

Die flüssigen oder halbflüssigen Oxydationsproducte entfernt man durch die Thür *n* mit der eisernen Zarge *m*, die so gelegt ist, dass der Arbeiter gleichzeitig auch das Feuer in *w* überwachen kann.

Das Blei kommt nach und nach zum Schmelzen, wobei anfänglich halbflüssige, kupfer- und antimonreiche Oxydgemenge entstehen, die abgezogen bezw. abgestrichen und daher Abzüge oder Abstriche genannt werden. Der erstere gelangt wieder in die Schmelze zurück, während der Abstrich zur Darstellung von ver-

käuflichem Antimonial- oder Hartblei verwendet wird. Nach und nach bildet sich reine „Glätte“, welche ebenfalls Handelsproduct ist, worauf dann die Bildung von silberhaltiger Glätte eintritt, welche

Fig. 111.

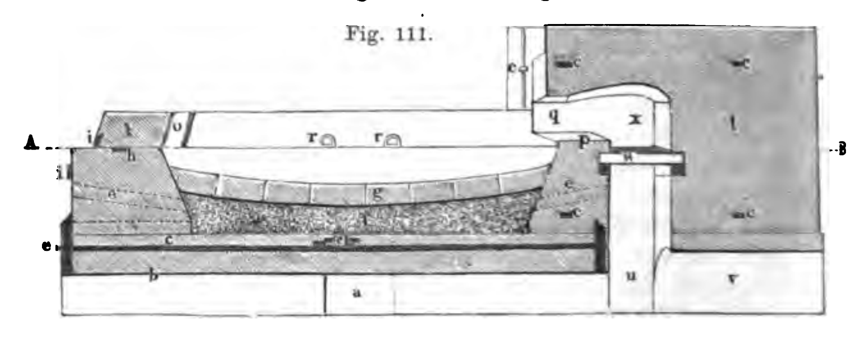
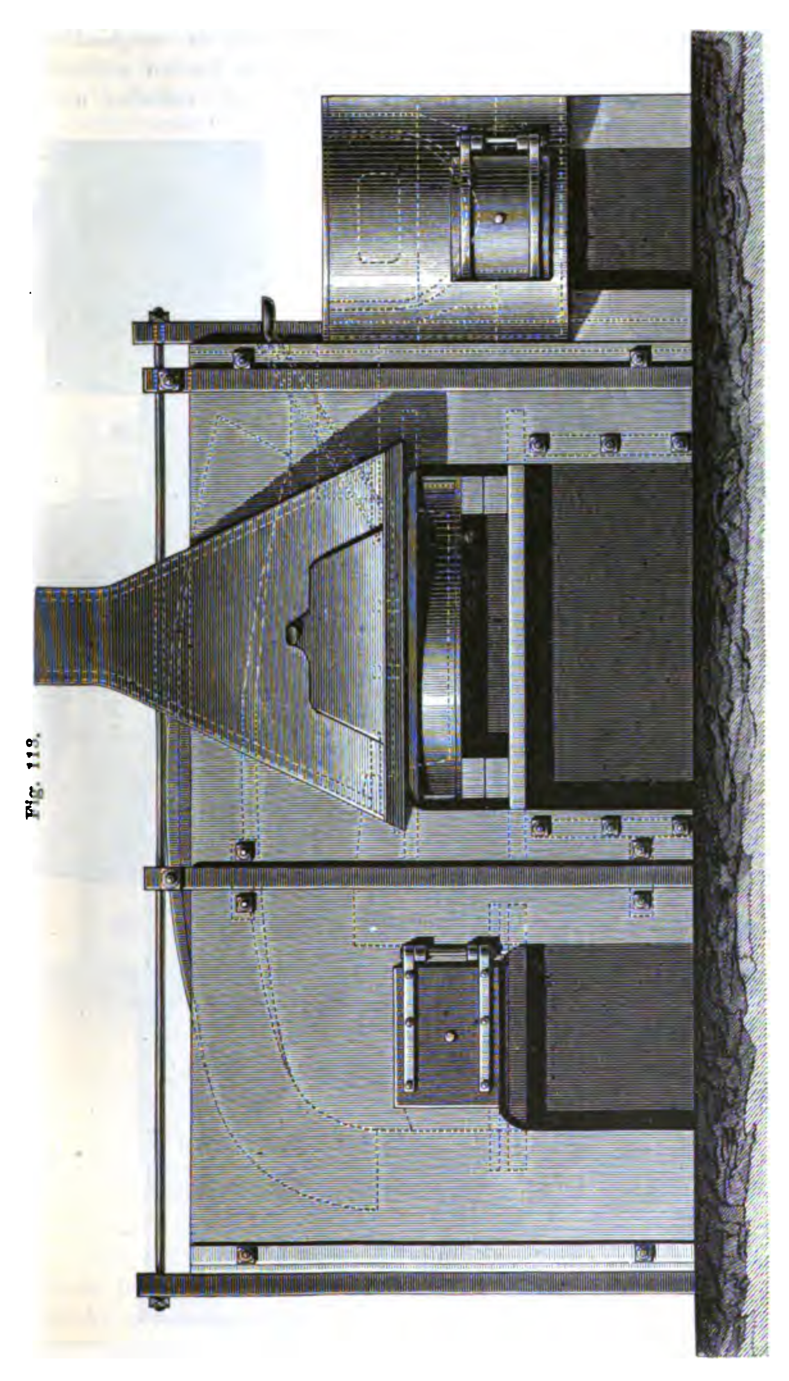


Fig. 112.

dieser Eigenthümlichkeit wegen ebenfalls wieder in die Schmelze zurückgeht. Der Herd saugt sich bei dieser Procedur mit bleihaltigen Oxyden voll und wird ausgeschlagen und beim Schmelzen wieder mit aufgegeben.

Fig. 113.



Wenn die Operation zu Ende geht, überzieht sich das ausgeschiedene Silber mit einer dünnen, in den prismatischen Farben schillernden Haut, welche, wenn die Oxydation beendigt ist, zerreisst und die

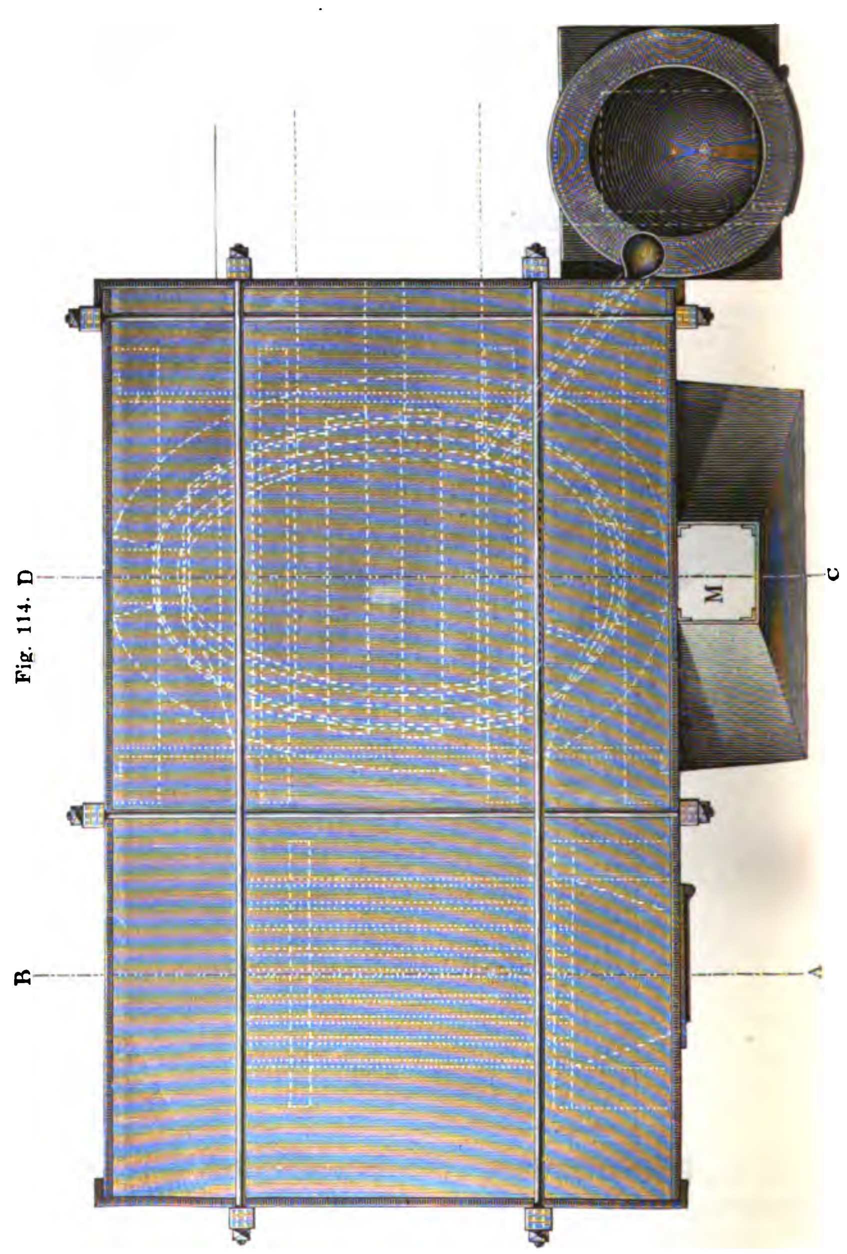
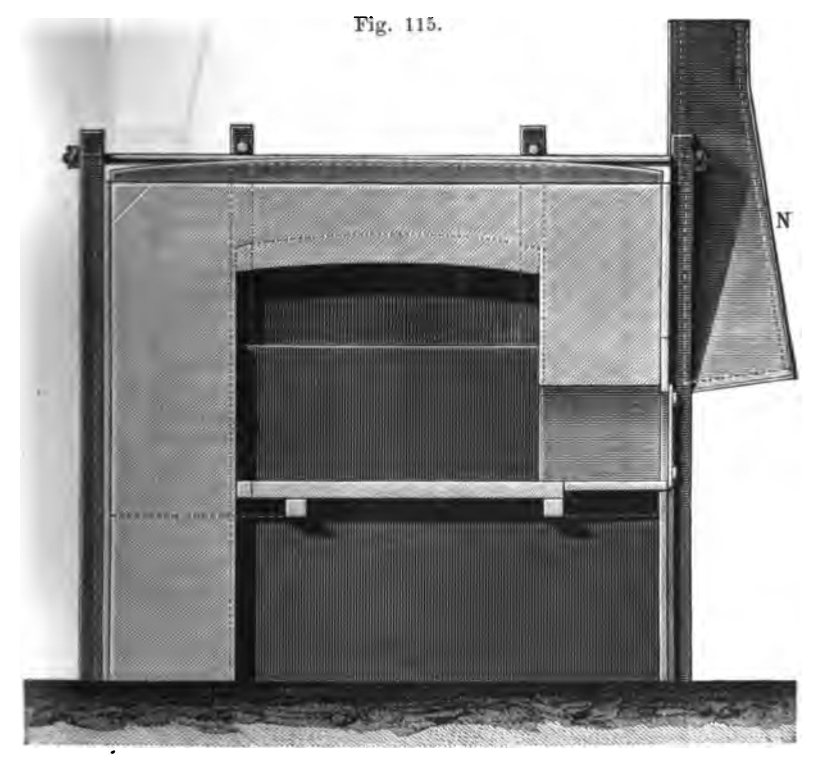


Fig. 114.

glänzende Oberfläche des geschmolzenen Silbers oder den Silberblick erscheinen lässt.

Das Blicksilber wird durch nochmaliges Schmelzen an der Luft von noch vorhandenen Spuren oxydirbarer Metalle befreit oder fein gebrannt. Von den fremden Bestandtheilen des Werkbleies concentrirt sich auch das Wismuth in der schliesslich sich bildenden reichen Glätte und dem Herd und durch abgestuftes Treiben vermag man sehr wohl die Abscheidung des Wismuths in einem Theil der Treibproducte auszuführen.

Fig. 115.



Ein Treibherd neuerer Construction, welcher in England angewandt wird, ist in Fig. 113 bis 117 dargestellt. Die äussere Ansicht des Ofens zeigt Fig. 113 (a. S. 313) und den Grundplan Fig. 114, während Fig. 115 die innere Ansicht nach der Durchschnittslinie *AB* und Fig. 116 (a. f. S.) dieselbe nach der Linie *CD* giebt. Die Einrichtung der Capelle (auch Cupelle), in England „Test“ genannt, ist aus Fig. 117 (a. S. 317) ersichtlich; dieselbe besteht aus einem ovalen, schmiedeeisernen Rahmen *AA'*, dessen Boden aus fünf eben solchen, querliegenden Stangen *a* gebildet wird, deren Enden im rechten Winkel aufrecht gebogen und an den Ring genietet sind. Dieses Gestell, das

1,5 m lang und 0,75 m breit ist, wird mit einer Masse ausgestampft, welche früher aus Knochen- und Holzasche, heute meist aus Mergel besteht. Derselbe wird mit einem eisernen Schlägel festgeschlagen und dann eine Höhlung, wie sie die Figuren zeigen, darin ausgeschnitten, so dass am Ende *E*, welches die Brust genannt wird, eine

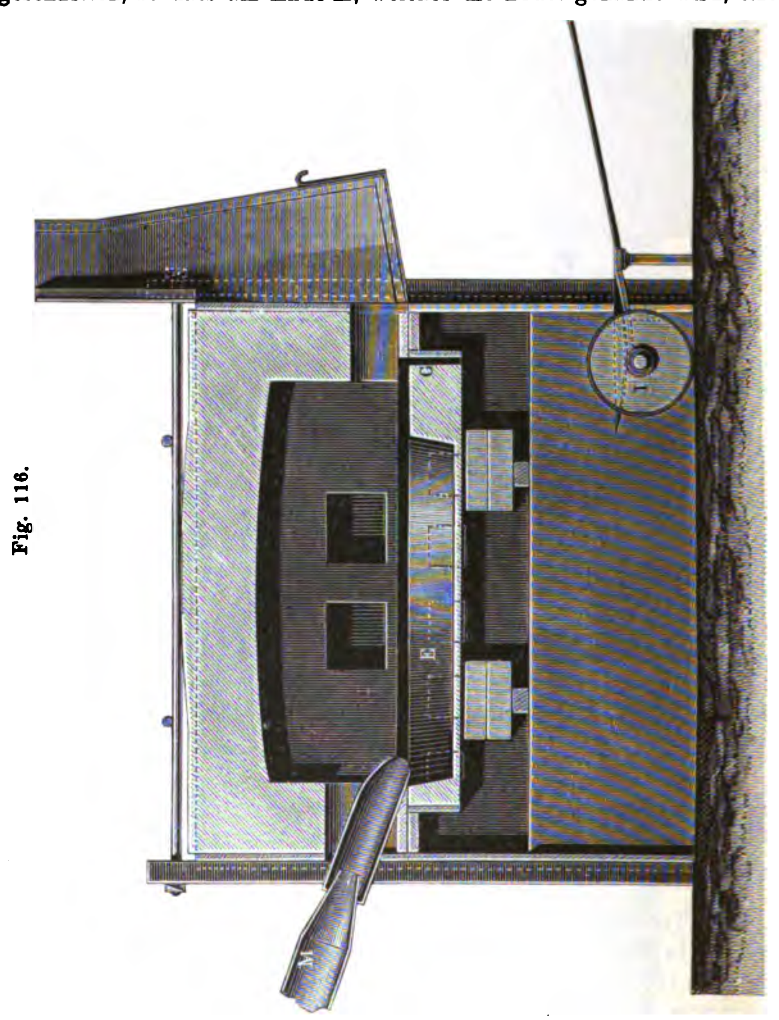


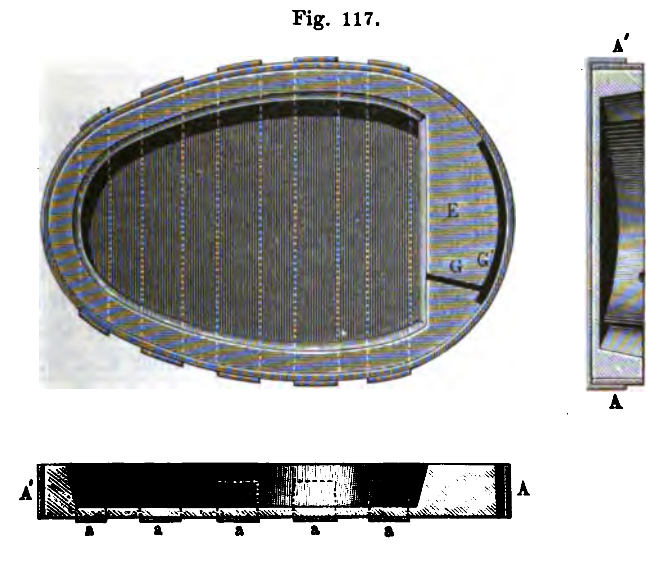
Fig. 116.

dickere Schicht bleibt, durch welche ein rundes Loch *G* gebohrt wird, das mit dem Canal *G'* in Verbindung steht, durch welchen die geschmolzene Bleiglätte in den Wagen *I* abläuft.

Die vollständig ausgetrocknete Capelle wird durch eiserne Keile an dem Ofen befestigt, so dass die Flamme des Ofens über sie spielt und die Verbrennungsproducte durch die Canäle entweichen. Bei

amerikanischen Blei- und Silberhütten findet man oft die Einrichtung, dass der Test oder Treibherd hinten aufgehängt ist und vorn durch zwei gabelförmig angeordnete Stellschrauben beliebig eingestellt werden kann, um stets die Glätte ablassen zu können. Die Gebläseluft wird durch *M* eingeblasen, so dass in der Minute 5 bis 6 cbm eintreten, und die Gase und der Rauch durch *N* entweichen. Die Capelle wird allmälig bis zur Rothgluth erhitzt und das im Kessel geschmolzene Blei eingeschöpft. Sobald die Hitze bis zum Schmelzpunkt der Glätte gestiegen ist, wird das Gebläse angelassen; das Blei oxydirt sich und die gegen die Brust treibende geschmolzene Glätte läuft dort ab. Es wird nach und nach neues Blei aufgefüllt, bis der Silbergehalt bis zu einer gewissen Grenze gestiegen ist. Dieses silber-

Fig. 117.



reiche Blei wird in einer neuen Capelle weiter verarbeitet, um die sich bildende silberhaltige Glätte für sich zu sammeln, eventuell auch das wismuthreiche Product der Arbeit.

Wie schon bei Blei angegeben wurde, lohnt sich die Treibarbeit nur, wenn das Blei mehr als 0,1 Proc. Silber enthält; ist es silberärmer, so muss darin erst durch Pattinson's Verfahren oder durch das von Parkes, welches in Schmelzen mit Zink besteht, das Silber concentrirt werden. Das erst genannte Verfahren besteht in einem wiederholten Schmelzen und Abkühlenlassen, wobei das Werkblei in einen silberärmeren krystallinisch sich ausscheidenden Theil und einen silberreichen flüssig zurückbleibenden Theil zerfällt, welcher je nach dem Reichthum ein Achtel bis ein Drittel der ganzen Masse beträgt. Durch Wiederholen des „Krystallisationsvorganges“ mit den beiden Theilen gelangt man schliesslich einerseits zu Armblei, andererseits zu

Reichblei, das dem Treiben übergeben werden kann. Das andere Verfahren, das Verzinken, besteht in Zusatz einer gewissen Menge Zink, Einrühren, Stehenlassen und Abheben des oben sich ansammelnden halbflüssigen Schaumes, in welchem alles Silber, Gold und Kupfer des Werkbleies sich angesammelt hat.

Dieser Schaum wird in verschiedener Weise mit und ohne Zurückgewinnung des Zinks auf Reichblei verarbeitet und das letztere dem Treiben übergeben.

Das zinkische Armblei wird durch mehrfaches Behandeln mit Wasserdampf und Luft entzinkt und auch von Antimon befreit und in Kaufblei von grösster Reinheit und Weichheit verwandelt.

Versuche, mit aluminiumhaltigem Zink zu arbeiten, haben anfangs gute Resultate gegeben. Die Elektrolyse des Reichschaumes und der Zinkgewinnung ist ebenfalls versucht worden, soll aber keine ausreichend gute Resultate gegeben haben.

(203) Der Amalgamationsprocess wurde zuerst 1557 von Bartholemäus von Medina in Mexico versucht und seit 1566 dort im Grossen angewandt. In Peru wurde er 1574 in Potosi eingeführt und 1590 von Joseph Acosta in seiner „Historia natural y moral de las Indies“ beschrieben.

Dieses Verfahren wird noch jetzt in Mexico, Peru und Chili benutzt, weil es keine Röstoperationen erfordert, welche die Holzarmuth dieser Länder nicht zulässt. Die Erze, welche verarbeitet werden, enthalten metallisches Silber, Schwefelsilber, Chlorsilber u. s. w. mit viel Gangart gemischt, welche wegen Mangel an laufendem Wasser nicht durch Waschen oder Aufbereiten entfernt werden kann; das Gemisch wird erst in einer Mühle zerrieben oder zerstampft und dann mit Wasser zu einem feinen Schlamme gemahlen. Die dazu dienende Vorrichtung, Arrastra genannt, besteht aus einer Steinunterlage, welche mit einem Rand von Holzwerk umgeben ist. In dieselbe bringt man das Erz und Wasser und zermahlt jenes durch Blöcke von Granit oder Porphyr, welche an den horizontalen Armen eines verticalen drehbaren Schaftes, wie bei einem primitiven Göpelwerke, befestigt sind und durch Maulthiere im Kreise umherbewegt werden. Der erhaltene Schlamm wird, nachdem er an der Luft etwas getrocknet ist, in einen mit Steinplatten gepflasterten Hof, der mit einer niederen Mauer umgeben ist, gebracht, mit 3 bis 5 Proc. Salz gemischt und lässt ihn durch Maulthiere zertreten. Den nächsten Tag fügt man den Magistral, ein gewöhnlich durch Rösten von Kupferkies erhaltenes, unreines Kupfersulfat, und Quecksilber zu, treibt Maulthiere in der Masse herum, bis das Aufschliessen des Erzes und die Bildung des Amalgams beendigt ist, welches je nach Umständen 15 bis 45 Tage erfordert. Das gebildete Silberamalgam wird durch Schlämmen mit Wasser von der Gangart befreit und dann in conische Leinwandsäcke gebracht, durch

welche das überschüssige Quecksilber abfliesst, während ein körniges und plastisches Amalgam, das 15 bis 20 Proc. Silber enthält, zurückbleibt. Dasselbe wird dann der Destillation unterworfen und das zurückbleibende poröse Silber geschmolzen und in Stangen gegossen.

Die chemischen Vorgänge, welche bei diesem Processe stattfinden, sind von Boussingault, Karsten und anderen Chemikern untersucht worden; aber trotzdem sind noch nicht alle Punkte aufgeklärt. Zunächst setzt sich das Kupfersulfat mit dem Kochsalz zu Cuprichlorid um, welches das im Erz vorhandene Silbersulfid in Silberchlorid verwandelt:

$$2\,CuCl_2 + Ag_2S = Cu_2Cl_2 + 2\,AgCl + S.$$

Das Cuprochlorid löst sich dann in der Kochsalzlauge des Gemenges und wirkt weiter ein:

$$Cu_2Cl_2 + Ag_2S = Cu_2S + 2\,AgCl.$$

Das Silberchlorid wird dann durch das Quecksilber in Metall verwandelt unter Bildung von Calomel, Hg_2Cl_2, welcher verloren geht, und zwar beträgt dieser Verlust an Quecksilber ungefähr das Doppelte des gewonnenen Silbers.

Das Amalgamationsverfahren wurde 1780 durch von Born in Schemnitz in Ungarn eingeführt und später in Freiberg und Mansfeld umgestaltet und verbessert. Es bestand darin, die schwefelhaltigen Erze zunächst mit Kochsalz zu rösten, um das Silbersulfid in Chlorid zu verwandeln, dann, die geröstete Masse mit Eisenabfällen und Wasser in Fässer zu bringen, welche man um eine Achse rotiren liess. Hierbei wurde das Silberchlorid zersetzt und das gebildete, metallische Silber durch Quecksilber ausgezogen.

In Nordamerika fanden sich in der Nähe des Felsengebirges, sowie in den Landstrichen nach der Sierra Nevada hin ebenfalls mächtige Lager von Silbererzen an verschiedenen Orten. Im Washoe-Districte, welcher seit 1860 sehr ausgebeutet wird, behandelt man u. a. die reicheren Rohstoffe zum Theil nach dem eben beschriebenen, deutschen Amalgamationsverfahren, die ärmeren, aber nach einer anderen, der südamerikanischen nachgebildeten, doch mechanisch besser ausgerüsteten Methode, indem man das gepulverte Erz, das allerdings hauptsächlich metallisches Silber enthält, mit heissem Wasser und Quecksilber in eisernen Pfannen behandelt. Manchmal setzt man auch Kochsalz und Kupfersulfat zu, was indessen bei diesen Erzen überflüssig zu sein scheint, da etwa vorhandenes Silbersulfid durch das Eisen bei Gegenwart von Quecksilber zersetzt wird; man hat also hier nur wenig Verlust an Quecksilber.

Eine andere Verbesserung ist die, dem Quecksilber 1 bis 2 Proc. Natrium zuzusetzen; während der Amalgamation nimmt nämlich das Quecksilber, anstatt flüssig zu bleiben, eine „mehlige“ Beschaffenheit

an, da das gebildete Quecksilbersulfid, welches sehr fein vertheilt ist, verhindert, dass die Tröpfchen sich vereinigen können; Natrium beugt dem vor, da es sich mit Schwefelquecksilber in Natriumsulfid und metallisches Quecksilber umsetzt. Mit der Amalgamation, die ausser in der gedachten Weise auch noch anders ausgeführt werden kann, treten in verschiedenen Gegenden Laugereiprocesse u. s. w. in Wettbewerb.

(204) Diese in gewissem Sinne hydrometallurgischen Processe sind seit 1856 in Europa in allgemeine Aufnahme gekommen. Sie beruhen auf verschiedenen Grundlagen, je nach der löslichen Verbindungsform des Silbers. Ziervogel's Verfahren benutzt man bei arsen- und antimonfreien, silberhaltigen Kupfererzen, welche man in Kupferstein und diesen durch Rösten in Oxyde und Sulfate verwandelt. Durch sehr umständliches wiederholtes Rösten entstehen Kupfer- und andere Oxyde, während das Silber in Sulfat verwandelt wird, welches man dann mit heissem Wasser auszieht und mit Kupfer fällt.

Arsen- und antimonhaltige Erze wurden früher nach Augustin's Verfahren für sich oder mit Zusatz von Eisenvitriol geröstet, um Silbersulfat zu bilden, das man dann durch beigefügtes Kochsalz in das Chlorid überführte, welches man weiter durch eine Lösung von Kochsalz oder Natriumthiosulfat auszog und aus der Lösung das Silber mit Kupfer niederschlug. Dieser Process ist durch andere ersetzt worden, z. B. durch den vorher beschriebenen.

Am Unterharz, wo die Erze des Rammelsberges bei Goslar verhüttet werden, liess man früher auf das granulirte Schwarzkupfer einen dünnen Strahl auf eine Temperatur von 50° erwärmter, 40 procentiger Schwefelsäure fliessen, wobei es sich ohne Entwickelung von Schwefeldioxyd löst. Der ungelöste Theil, welcher sich als Schlamm absetzt und neben Silber auch Gold und andere Metalle enthält, wird mit Blei der Treibarbeit unterworfen und das Gold vom Silber durch Schwefelsäure getrennt. Heute gewinnt man das Edelmetall des Erzes durch Elektrolysiren des reinen Schwarzkupfers oder auch durch Vitriolisiren der minder reinen Sorten desselben. Die Anodenschlämme und die Schlämme der Vitriolbottiche enthalten das gesammte Edelmetall, welches, da am Orte Bleiarbeit vorhanden ist, eingetränkt und auf dem Treibofen gewonnen wird.

Wie schon bei Kupfer erwähnt wurde, gewinnt man grössere Mengen desselben aus den Kiesrückständen der Schwefelsäurefabrikation, welche durch Erhitzen mit Kochsalz Kupferchlorid liefern, welches man mit verdünnter Salzsäure auszieht; die ersten Auszüge enthalten auch Silber, dessen Gewinnung nach verschiedenen Verfahren geschieht. Gewöhnlich schlägt man das Silber mit Kupferabfällen und das Kupfer mit Eisen nieder, doch hat man auch versucht, das Silber durch Verdünnen der Lauge und durch besondere Zusätze zur Fällung zu bringen.

Dahin gehört das Verfahren, welches Claudet angegeben hat. Zu diesem Zweck muss erst der Silbergehalt der Lösung genau bestimmt werden, und dann setzt man genau so viel Zinkjodid zu, dass nur das Silber gefällt wird. Der Niederschlag wird, um alles Kupfer zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im feuchten Zustande mit Zinkblech zersetzt, wobei wieder Zinkjodid gebildet wird.

Ein Laugereiverfahren, welches der Amalgamation viel Concurrenz gemacht hat und noch macht, ist das durch von Patera 1858 angegebene mittelst unterschwefligsaurer Alkalien. Später von Kiss u. A. verbessert, hat es in den Vereinigten Staaten eine grössere Verbreitung erlangt, nachdem Russel dasselbe abgeändert hatte (1884). Das chlorirend geröstete Erz wird mit einer Lösung eines unterschwefligsauren Doppelsalzes von Natrium und Kupfer behandelt und aus der Lösung das Metall durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und auf Silber und Gold für sich verarbeitet. Man soll auf diese Weise weniger Silber verlieren als bei der Amalgamation.

Im Laboratorium gebraucht man reines Silber in der volumetrischen Analyse; dasselbe braucht natürlich nicht so absolut rein zu sein, als das von Stas zu Atomgewichtsbestimmungen benutzte. Man erhält es durch Kochen von reinem, gefälltem Silberchlorid mit Natronlauge und Zucker, welchen man nur allmälig zusetzt, da ein Ueberschuss die Reduction verzögert oder ganz aufhebt. Das Ende erkennt man daran, dass eine Probe, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, sich in verdünnter Salpetersäure klar und ohne Rückstand zu hinterlassen auflöst. Das Metall wird dann unter Zusatz von reinem Natriumcarbonat geschmolzen.

Das Silber besitzt im compacten Zustande eine rein weisse Farbe und nimmt eine hohe Politur an; es ist der beste Leiter für Wärme und Elektricität, elastisch, zähe und sehr dehnbar; 0,1 g lässt sich zu einem 180 m langen Draht ausziehen und man kann es in Blätter von 0,00025 mm Dicke ausstrecken. In fein vertheiltem Zustande, wie man es durch Reduction des Chlorides oder anderer Salze erhält, hat es je nach der Vertheilung eine mattgraue, grauviolette oder schwarze Farbe.

Ammoniak und verdünnte Schwefelsäure lösen Silber in geringer Menge, am leichtesten wird das durch Reduction des gefällten Silberoxyds erhaltene Silber angegriffen. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4, welche man mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, nimmt nur geringe Spuren von Silber auf. Salzsäure vom specif. Gew. 1,2 ist ohne jede Einwirkung auf das Metall. Bemerkenswerth ist, dass eine Kupfernitratlösung durch Silber nicht zersetzt wird, dass aber Eisenoxydsalze durch Silber reducirt werden [1]).

[1]) Carey Lea, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 180.

(205) Das moleculare Silber, welches in der synthetischen Chemie Verwendung findet, erhält man nach Wislicenus[1]), wenn man kalt gefälltes und durch Decantation nahezu ausgewaschenes Silberchlorid unter Wasser mit reinem Zink in Berührung bringt. In wenigen Stunden ist es vollständig reducirt; man trennt es dann vom Zink durch Abschlämmen, übergiesst es mit verdünnter Salzsäure, um jede Spur von Zink zu entfernen, wäscht es aus, lässt es auf Papier an der Luft trocknen und erhitzt es dann allmälig bis auf 150°. Es ist ein graues, nicht metallisch glänzendes Pulver, das nur unter starkem Druck oder bei Rothgluth unter Zusammensintern Metallglanz annimmt und sich zwischen den Fingern zu einem unfühlbaren Pulver zerreiben lässt.

M. Carey Lea[2]) hat drei verschiedene Modificationen des Silbers, lösliches (im trockenen Zustande brillant blaugrün), unlösliches (im feuchten Zustande tiefbraunroth) und sogen. Goldsilber (tiefbraunfarben, im trockenen Zustande wie Gold aussehend) dargestellt.

Das gediegene Silber findet sich häufig in Krystallen des regulären Systems, die gewöhnlich verzerrt sind; in Octaëdern hat man es als Hüttenproduct beobachtet.

Zur künstlichen Darstellung von gediegenem Silber bringt L. Opificius[3]) in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase ein Porcellanschiffchen mit gepulvertem Schwefelsilber, erhitzt dasselbe und leitet Wasserstoffgas über. Nach einigen Minuten schiessen aus dem Schwefelsilber feine Härchen von metallischem Silber hervor; nach einiger Zeit ist das Schwefelsilber vollständig, unter Bildung einer dichten Masse von centimeterlangen Fäden reducirt.

Aus ammoniakalischer Lösung scheiden viele reducirende Substanzen, namentlich organische (siehe Silberspiegel), das Metall als glänzenden, an Glas fest haftenden Spiegel aus, welcher blaues Licht durchlässt.

Das Silber schmilzt bei 954° [4]); im flüssigen Zustande nimmt es an der Luft Sauerstoff auf, welcher beim Erkalten wieder entweicht, dabei die erstarrte Oberfläche durchbricht und das noch flüssige Metall in Kugeln und Auswüchsen hervortreibt. Diese Eigenschaft, welche man Spratzen nennt, tritt nicht ein, wenn man es mit Kohlenpulver oder unter einer Decke von Kochsalz schmilzt; auch Silber, das 2 Proc. Kupfer enthält, zeigt die Erscheinung nicht.

Leitet man Sauerstoff durch eine auf 800° erhitzte Platinröhre, in welcher sich eine luftleere Silberröhre befindet, deren Wandstärke 1 mm beträgt, so gehen in der Stunde für 1 qm Oberfläche 1,7 Liter Sauerstoff durch das Silber, und wenn man Luft durchleitet, so besteht das eindringende Gas ebenfalls aus fast reinem Sauerstoff, indem Silber

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **149**, 220. — [2]) Silliman's Journ. **37**, 476; **38**, **47**, 129, 237. — [3]) Chem.-Zeitg. 1888, S. 649. — [4]) Violle, Compt. rend. **85**, **543**.



bei dieser Temperatur nur eine sehr geringe Menge von Stickstoff, wie auch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd durchlässt[1]).

Das Silber fängt bei angehender Weissgluth an, sich zu verflüchtigen; erhitzt man es in einem Kalktiegel im Knallgasgebläse, so kocht es wie Quecksilber. Stas konnte auf diese Weise in einem geeigneten Apparate 50 g reines Silber in 10 bis 15 Minuten destilliren, wobei kein Rückstand blieb. Der Dampf, welcher hellblau gefärbt ist, wird zum Theil durch den Leuchtgasstrom mit fortgerissen, trübt die Luft und ertheilt ihr einen metallischen Geschmack.

Das destillirte Silber hat das specif. Gew. 10,575 (Christomanos), das gegossene 10,424 bis 10,511 (Holzmann) und das im Prägstock zusammengedrückte 10,57 (G. Rose).

Reines Silber wird in der volumetrischen Analyse und zur Darstellung chemischer Geräthschaften benutzt, da es nicht, wie Glas und Platin, von schmelzenden Alkalien angegriffen wird.

Versilberung.

(**206**) Gegenstände aus Kupfer, Messing, Bronze, Neusilber und ähnlichen Legirungen werden häufig versilbert, um ihnen ein schönes Aussehen zu geben. Unter den verschiedenen Methoden, die man dazu benutzt, ist die älteste die Feuerversilberung. Auf die durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure gereinigten Gegenstände reibt man entweder mit dem Polirstahl Blattsilber oder mit einer Kratzbürste Silberamalgam auf und glüht dann; statt des Amalgams benutzt man auch ein Gemenge von 4 Thln. gefälltem Silber, 16 Thln. Salmiak, 16 Thln. Kochsalz und 1 Thl. Quecksilbersublimat, das man mit Wasser zu einem Brei anrührt.

Die kalte Versilberung wird ebenfalls in verschiedener Weise ausgeführt; man reibt die Gegenstände, wie Barometer- oder Thermometerscalen, Kreiseintheilungen u. s. w. mit einem mit Wasser zu Brei angerührten Teig von gleichen Theilen Silberchlorid und Weinstein oder gleichen Theilen Silberchlorid, Kochsalz und Schlemmkreide und 3 Thln. Potasche ein, bis sie genügend versilbert sind.

Beim Silbersud, den man für das Versilbern von Knöpfen, Schnallen und anderen kleinen Gegenständen benutzt, gebraucht man Lösungen von Silberchlorid in Natriumsulfit, Thiosulfat oder in Kochsalz und Weinstein und behandelt die zu versilbernden Sachen mit der warmen Lösung.

Die galvanische Versilberung, welche jetzt statt der älteren Verfahren fast allgemein angewandt wird, wurde 1840 von Wright und Parkes in Birmingham entdeckt. Sie versuchten, Silber und Gold elektrolytisch in zusammenhängenden Massen niederzuschlagen,

[1]) Troost, Compt. rend. 98, 1472.

wie man Kupfer in der Galvanoplastik erhält; ihre ersten Versuche schlugen jedoch fehl, da sie entweder nur sehr dünne Ueberzüge erhielten oder das Silber sich als graues Pulver ausschied. Wright fand dann eine Stelle in Scheele's Werken, die ihn auf den richtigen Weg führte; derselbe giebt an, dass die Silberkalke, worunter er das Oxyd und Cyanid verstand, sich in Cyankaliumlösung leicht lösen und aus der Lösung durch Luftsäure (Kohlendioxyd) nicht gefällt werden. Wright versuchte nun zunächst eine Lösung von Silberchlorid in Blutlaugensalz und erhielt günstige Erfolge; bald darauf fand er, dass eine Lösung von Silbercyanid in Kaliumcyanid noch bessere Resultate gab, und er setzte sich nun in Verbindung mit der bekannten Fabrik von G. R. und H. Elkington, an der Parkes angestellt war. Ihren vereinten Bemühungen gelang es bald, das Verfahren praktisch anwendbar zu machen.

Die zum Versilbern dienende Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Silbercyanid in Kaliumcyanid, welches letztere man im Ueberschuss anwendet, damit während der Elektrolyse sich am positiven Pol, welcher aus einer Silberplatte besteht, kein Silbercyanid ausscheidet. Die Poldrähte bestehen aus Kupfer und sind, mit Ausnahme ihrer Enden, mit Guttapercha überzogen; der Vorgang bei der Elektrolyse ist ähnlich, wie bei der des Kupfersulfats; am negativen Pol, der mit den zu versilbernden Gegenständen verbunden ist, scheidet sich Silber aus, und am positiven Pol Cyan, welches im Entstehungszustande sich mit dem Silber zu Silbercyanid verbindet, das sich in dem überschüssigen Kaliumcyanid auflöst. Weiteres über diesen Gegenstand findet sich in dem unten angegebenen Werke [1]).

Will man kleine Gegenstände aus Silber durch Elektrolyse darstellen, so macht man erst galvanoplastisch eine dünne Matrize aus Kupfer, wie bei Galvanoplastik beschrieben wurde, und schlägt dann darauf Silber nieder, bis die erforderliche Dicke sich gebildet hat. Um das Kupfer zu entfernen, löst man es in einer heissen Lösung von Eisenchlorid auf.

(207) Versilberung von Glas. Verschiedene organische Körper haben die Eigenschaft, aus einer alkalischen Silberlösung das Metall als glänzende, zusammenhängende Schicht, die fest an Glas haftet, niederzuschlagen.

Von den vielen Methoden, welche man zur Versilberung von Glas benutzen kann, ist zuerst die von Liebig zu erwähnen [2]). Die Silberlösung erhält man durch Auflösen von einem Theil geschmolzenen Silbernitrats in 10 Thln. destillirtem Wasser. Die Ammoniaklösung wird bereitet, entweder, indem man chlorfreie Salpetersäure mit kohlen-

---

[1]) The art of Electro-Metallurgy. By G. Gore, F. R. S. — [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 257.



saurem Ammoniak neutralisirt und die Flüssigkeit bis zum specif. Gew. 1,115 verdünnt, oder man löst 242 g Ammoniumsulfat in Wasser und verdünnt auf 1200 ccm.

Die Natronlauge muss aus chlorfreien Materialien bereitet sein und das specif. Gew. 1,050 haben.

Die Versilberungsmischung *A* besteht aus:

100 Raumtheilen Ammoniaklösung,
140 „ Silberlösung,
750 „ Natronlauge.

Wendet man Ammoniumsulfat an, so muss man dasselbe in die Silberlösung eingiessen und dann die Natronlauge in kleinen Mengen zusetzen. Die Flüssigkeit bleibt zur Klärung ruhig stehen und wird dann mit einem Heber abgezogen.

Reductionsflüssigkeit. a) 50 g weisser Kandiszucker werden in Wasser zu einem dünnen Syrup gelöst und mit 3,1 g Weinsäure eine Stunde gekocht; dann verdünnt man mit Wasser auf 500 ccm.

b) Man übergiesst 2,857 g trockenes weinsaures Kupfer mit Wasser, setzt tropfenweise Natronlauge hinzu, bis das blaue Pulver sich gelöst hat, und verdünnt auf 500 ccm.

Die Reductionsmischung *B* besteht aus:

1 Raumtheil Zuckerlösung,
1 „ Kupferlösung,
8 „ Wasser.

Die Versilberungsflüssigkeit *C* wird zusammengesetzt aus:

50 Raumtheilen Versilberungsmischung *A*,
10 „ Reductionsmischung *B*,
250 bis 300 „ Wasser.

Bei der Versilberung werden die Gläser in Kästen reihenweise, zwei zusammen, vertical eingesetzt; die Flüssigkeit *A* wird in einem besonderen Gefäss erst mit dem Wasser verdünnt und dann die Lösung *B* zugegossen. Im Winter nimmt man warmes Wasser, so dass die Temperatur 20 bis 28° erreicht.

Gläser zu optischen Zwecken, wie Spiegel für Fernrohre, müssen in horizontaler Lage, so dass sie die Oberfläche der Flüssigkeit berühren, versilbert werden; die Silberfläche muss mit blauer Farbe durchsichtig und glänzend sein und so fest haften, dass sie beim Poliren nicht abgerieben wird.

Sehr eigenthümlich ist, dass ohne den Kupferzusatz der Niederschlag von Silber fleckig wird, während, wenn zu viel Kupfer vorhanden ist, sich gar kein Silber ausscheidet.

Der Optiker John Browning in London empfiehlt folgendes Verfahren: Man löst (*A*) 6 g Silbernitrat in 120 ccm destillirtem Wasser,

(*B*) 30 g reines Aetzkali in 750 ccm destillirtem Wasser und (*C*) 15 g Milchzucker in 150 ccm Wasser. Die ersten zwei Lösungen kann man vorräthig halten; die letzte muss frisch bereitet sein.

Will man nun z. B. einen Glashohlspiegel von 20 cm Durchmesser versilbern, so setzt man zu 60 ccm von *A* unter stetem Umrühren so viel Ammoniak, dass der zuerst entstandene Niederschlag sich gerade wieder löst. Man vermischt dann mit 120 ccm von *B*, worauf ein neuer Niederschlag entsteht, welchen man durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak ebenfalls gerade wieder in Lösung bringt. Man verdünnt dann mit destillirtem Wasser auf 450 ccm, setzt Ammoniak tropfenweise zu, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, giebt noch 450 ccm Wasser zu, und lässt absetzen. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und mit 60 ccm von *C* vermischt, worauf sie zum Versilbern bereit ist.

Nach einem anderen Verfahren löst man 10 g Silbernitrat in 80 ccm Wasser und giesst diese Flüssigkeit in eine stark siedende Lösung von 8 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) allmälig ein und filtrirt nach dem Erkalten.

Zu einer zweiten Lösung von 10 g Silbernitrat in 80 g Wasser setzt man Ammoniak, bis der sich bildende Niederschlag wieder beinahe verschwunden ist, verdünnt mit 960 ccm Wasser und filtrirt. Die Versilberungsmischung besteht aus gleichen Raumtheilen der beiden Lösungen.

Beim Versilbern ist es natürlich durchaus erforderlich, dass das Glas sehr sorgfältig gereinigt ist; um den Silberüberzug dauerhaft zu machen, überzieht man ihn mit Firniss oder galvanoplastisch mit Kupfer.

(208) Legirungen des Silbers. Fast alles zur Verarbeitung kommende Silber wird mit Kupfer legirt; dasselbe macht es härter, zäher, klingender und leichter schmelzbar; legirtes Silber lässt sich schärfer giessen und seine Härte und Zähigkeit wird durch Bearbeitung noch erhöht. So trägt ein Draht aus reinem Silber, auf den Querschnitt von 1 qcm berechnet, etwa 2800 kg, während ein solcher, der 25 Proc. Kupfer enthält und hart gezogen ist, 6000 bis 9000 kg, aber nach dem Ausglühen, wodurch er weich wird, nur noch 3800 bis 4800 kg trägt.

Der Feingehalt des legirten Silbers wird in Tausendtheilen angegeben; so hat obiger Draht den Feingehalt 0,750.

Der Silbergehalt der Legirungen vertheilt sich während des Erstarrens ungleich, so dass an verschiedenen Theilen Unterschiede von 0,002 bis 0,015 im Feingehalt stattfinden. Nur eine Legirung, die nach dem Verhältniss Ag_6Cu_4 zusammengesetzt ist und das specif. Gew. 9,9045 hat, bleibt homogen; ist der Feingehalt geringer, so ist

die Oberfläche silberreicher, bei grösserem Gehalt an Silber aber silberärmer als das Innere [1]).

Die Farbe der Legirungen spielt um so mehr ins Rothe, je mehr Kupfer sie enthält; aber selbst eine aus 1 Theil Silber und 4 Thln. Kupfer ist noch nicht ganz kupferroth.

Der Feingehalt des zur Verarbeitung benutzten Silbers (Probesilbers), sowie der Münzen ist in verschiedenen Ländern wechselnd.

Probesilber	Feingehalt	Münzen	Feingehalt
England	0,925	England	0,925
Frankreich . .	0,950 u. 0,800	Frankreich	0,900
Preussen	0,800	„ , kleinere .	0,835
Oesterreich . . .	0,820	Deutsches Reich . . .	0,800
		Oesterreich	0,900
		„ , kleinere	0,375 bis 0,520

In England hatte das Münzsilber stets den Feingehalt 925; denn schon in den Annalen der Regierung Edward's I. wird es als *„old standard of England“* erwähnt. Es ist natürlich, dass in früherer Zeit, wo man keine Mittel zur genauen Bestimmung des Feingehalts hatte, derselbe etwas wechselte, wie folgende Analysen von in der Münze in London aufbewahrten Normalplatten zeigen [2]):

Jahr	Feingehalt	Jahr	Feingehalt
1447 . . .	923,35	1728 . . .	928,90
1560 . . .	930,20	1829 . . .	925,00
1660 . . .	923,70	1873 . . .	924,98

Silber und Sauerstoff.

(209) Das Silber bildet drei Oxyde:

Silbertetraoxyd . . . . Ag_4O,
Silberhemioxyd (Silberoxyd) . . . . Ag_2O,
Silberperoxyd . . . . Ag_2O_2.

Silbertetraoxyd oder Silberoxydul, Ag_4O, entsteht durch Einwirkung von Wasserstoff auf verschiedene Silbersalze; am besten erhält man es nach Wöhler [3]), wenn man citronensaures Silber im Wasserstoffstrom auf 100° erhitzt, wobei es sich braun färbt und eine dunkelrothe Lösung giebt, aus der Kali schwarzes Oxydul fällt, das nach dem Trocknen durch Druck dunkeln Metallglanz annimmt. Beim Erhitzen zerfällt es in Metall und Sauerstoff; Sauerstoffsäuren zersetzen es in Silber und Silberoxyd, und mit Salzsäure giebt es ein graues Pulver. O. v. d. Pforten erhielt das Silberoxydul durch Reduction

[1]) Levol, Ann. Chim. Phys. [3] 36, 193. — [2]) W. C. Roberts, Journ. Chem. Soc. 1874, p. 197. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 30, 1.



mit Weinsäure in neutraler Lösung, sowie durch Reduction mit phosphoriger Säure in ammoniakalischer Lösung. Die erhaltenen Niederschläge gingen durch Behandeln mit Kalilauge in Silberoxydul über. Eine Lösung von Kaliumpermanganat führt letzteres, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, in Silberoxyd über.

Silberhemioxyd, Silberoxyd, Ag_2O, ist das am besten definirte Oxyd dieses Metalls und wird gewöhnlich einfach Silberoxyd genannt; man erhält es durch Fällen von Silbernitrat mit reinem Kali oder Natron als braunen Niederschlag, der, bei 60 bis 80° getrocknet, fast schwarz wird. Kocht man frisch gefälltes Silberchlorid mit überschüssiger Kalilauge, so erhält man das Oxyd als zartes, blauschwarzes Pulver. Es ist in etwa 3000 Thln. Wasser löslich und ertheilt ihm metallischen Geschmack und alkalische Reaction. Im feuchten Zustande zieht es Kohlendioxyd aus der Luft an; es zersetzt lösliche Chloride unter Bildung von Silberchlorid und fällt aus vielen Metalllösungen die betreffenden Oxyde. Bei der Umwandlung von Silber in das Oxyd wird Wärme frei; dennoch lässt es sich nicht durch Erhitzen in Sauerstoff unter gewöhnlichem Drucke oxydiren, da das Oxyd bei 250° wieder anfängt, in Sauerstoff und das Metall zu zerfallen, und bei 300° seinen Sauerstoff vollständig verliert[1]). Bringt man aber Kaliumpermanganat in eine Glasröhre und darüber fein vertheiltes Silber, das vom ersteren durch einen Pfropfen von Glasfäden getrennt ist, schmilzt zu und erhitzt auf 300°, so greift der freiwerdende Sauerstoff unter dem Drucke, welcher 15 Atm. überschreitet, das Metall an und verwandelt es in das Monoxyd. Erhitzt man dagegen letzteres in einer zugeschmolzenen Röhre, so hört die Zersetzung auf, sobald der Druck über 6 Atm. steigt[2]). Von Wasserstoff wird es schon bei 100° zu Metall reducirt. Zerreibt man es mit Schwefelantimon, Schwefelarsen, Schwefelmilch, amorphem Phosphor, Gerbsäure und anderen leicht oxydirbaren Stoffen, so findet Entzündung statt.

Silberperoxyd, Ag_2O_2, scheidet sich, wenn man den galvanischen Strom mittelst Platinelektroden durch eine Lösung von 1 Thl. Silbernitrat in 8 Thln. Wasser leitet, am positiven Pol in eisenschwarzen, spröden Octaëdern, die zu Säulen und Nadeln vereinigt sind, ab. In amorphen Rinden erhält man es, wenn man unter Anwendung einer Silberplatte als positiven Pol den Strom durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser leitet (Wöhler). Es bildet sich auch durch Einwirkung von Ozon auf Silber und Silberoxyd. Beim

---

[1]) Nach den Ermittelungen von M. Carey Lea (Silliman's Journ. 44, 249) enthält das bei 100° getrocknete Silberoxyd 0,57 Proc. zu viel Silber und das bei 160 bis 165° getrocknete Oxyd 0,22 Proc. weniger Silber, als der Formel entspricht. Der Verlust an Sauerstoff beginnt schon vor der völligen Entwässerung, so dass es unmöglich ist, trockenes Silberoxyd in unzersetztem Zustande zu erhalten. — [2]) Le Chatelier, Bull. Soc. chim. 48, 342.



Erhitzen zersetzt es sich leicht in Sauerstoff und Metall; Wasserstoff reducirt es beim gelinden Erhitzen unter schwacher Explosion. Mit Schwefel oder Phosphor gemischt, verpufft es lebhaft durch Schlag; in wässerigem Ammoniak löst es sich unter Stickstoffentwickelung:

$$3\,Ag_2O_2 + 2\,NH_3 = 3\,Ag_2O + 3\,H_2O + N_2.$$

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schwarzgrüner Farbe; die Lösung, welche nach Ozon riecht, ist ziemlich haltbar; mit Wasser verdünnt, entwickelt sie Sauerstoff und es entsteht Silbersulfat. Salpetersäure löst es mit braunrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich zuerst Peroxyd aus, welches sich bald unter Abgabe von Sauerstoff auflöst.

Nach Berthelot haben die Krystalle die Zusammensetzung:

$$4\,Ag_2O_3 + 2\,AgNO_3 + H_2O$$ [1]).

Salze des Silbers.

(210) Die löslichen Silbersalze haben einen zusammenziehenden, unangenehm metallischen Geschmack und sind giftig.

Silberchlorid, $AgCl$, kommt als Mineral vor, welches Hornsilber oder Kerargyrit genannt wird und in Octaëdern und anderen regelmässigen Formen krystallisirt, häufig aber in wachsähnlichen Massen oder Krusten vorkommt, selten farblos oder violettblau, sondern gewöhnlich perlgrau gefärbt ist. In Andreasberg findet es sich mit Alaunerde gemischt als erdige Masse, welche Buttermilcherz heisst. Das Hornsilber wird schon von den älteren Mineralogen erwähnt, so von Gesner als „*Argentum cornu pellucido simile*“ 1565, und von Matthesius in seiner „Berg-Postill“ 1585 als „Glaserz, durchsichtig wie ein Horn in einer Lantern“.

Das künstlich dargestellte Silberchlorid war wahrscheinlich schon den älteren Alchemisten bekannt; deutlich wird es zuerst von Basilius Valentinus in seinen „Handgriffen“ erwähnt: „Gemein Saltz schlägt nieder das ☽.“ Dieser Niederschlag wurde später *Lac argenti* genannt, und als man fand, dass es schmelzbar ist und zu einer hornähnlichen Masse erstarrt, gab man ihm den Namen *Luna cornea*, den Croll 1608 zuerst erwähnt.

Libavius behauptete, dass der durch Fällung einer Silberlösung mit Salz erhaltene Niederschlag weniger wiege, als das angewandte Silber; dem aber widersprach Boyle, und Kunkel sagt in seinem „Laboratorium chymicum“, wo er davon spricht, dass manche Körper schwer von einander zu trennen sind: „Solches sieht man bei der ☽ *cornea*, da 12 Loth ☽, 4 Loth *Terra* und Saltz aus dem gemeinen Saltz bei sich behält, welches durch Ablaugen unmöglich davon zu

[1]) Compt. rend. 90, 653.



bringen." Diese Bestimmung ist recht genau; denn 12 Thle. Silber bilden 15,94 Thle. Silberchlorid.

Silberchlorid bildet sich ohne Feuererscheinung, wenn man bei Dunkelrothgluth Chlor über Silber leitet (Stas); es entsteht ebenfalls durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf glühendes Silber, während umgekehrt Wasserstoff bei Rothgluth Silberchlorid zu Metall reducirt (Boussingault). Auch wässerige Salzsäure verwandelt Silber oberflächlich in Chlorsilber, und Kochsalzlösung wirkt ähnlich; Piaster eines untergegangenen spanischen Schiffes, welche viele Jahre im Meere versenkt waren, fand Proust in Silberchlorid verwandelt.

Um reines Silberchlorid darzustellen, fällt man eine Lösung des Nitrates durch Kochsalz oder Salzsäure; man erhält einen weissen, flockigen Niederschlag, der beim Stehen oder schneller durch Schütteln pulverförmig wird. Man wäscht und trocknet ihn bei Abschluss von Licht. Es hat das specif. Gew. 5,5, färbt sich beim Erhitzen gelb, schmilzt bei 451° (Carnelley) zu einer dunkelgelben Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten unter beträchtlicher Ausdehnung zu einer farblosen, stark lichtbrechenden, zähen Masse, die vom Nagel Eindrücke annimmt und das specif. Gew. 5,594 hat (Schröder). Nach Stas[1]) ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Wasser oder seine Löslichkeit erreicht wenigstens nicht die Grenze, bei welcher noch gelöstes Chlorid erkannt werden kann, und welche Stas auf 1 Thl. in 10000000 Thln. schätzt. Im siedenden Wasser ist es etwas löslich; das käsige, gefällte Chlorid dagegen wird auch von kaltem Wasser in kleiner Menge gelöst; seine Löslichkeit wird geringer, wenn es durch Stehen oder Schütteln pulverig geworden ist. Die Lösung wird durch Zusatz von Silbernitrat, wie auch von Salzsäure getrübt. Vorhandene Salpetersäure ist ohne Einfluss auf die Löslichkeit des käsigen Silberchlorids, während die des pulverigen proportional mit der Menge der Salpetersäure zunimmt.

Silberchlorid löst sich in ungefähr 200 Thln. concentrirter Salzsäure und in 600 Thln., wenn sie mit der doppelten Wassermenge verdünnt wird. Auch in löslichen Chloriden[2]), wie Salmiak, Kochsalz u. s. w., ist es ziemlich löslich und noch leichter in Ammoniak, von dem 12,88 Thle. vom specif. Gew. 0,89 1 Thl. aufnehmen (Wallace und Lamont). Beim Verdunsten des Ammoniaks krystallisirt das Silberchlorid in glänzenden Octaëdern. Ferner wird es leicht gelöst von Quecksilbernitrat und von Kaliumthiosulfat unter Bildung von Silberkaliumthiosulfat und Kaliumchlorid. Weitere Lösungsmittel sind Ammoniumthiosulfat, Natrium- und Ammoniumsulfit,

---

[1]) Compt. rend. 73, 998. — [2]) Ueber Doppelhalogenverbindungen des Silbers mit den Alkalimetallen vergl. Wells und Wheeler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, 2, 301.



Ammoniumcarbonat, Magnesiumchlorid, Cyanalkalien, Sulfocyanverbindungen [1]).

Erhitzt man es auf Kohle vor dem Löthrohr, so wird es zu Metall reducirt; dagegen wird es nicht beim Glühen mit reiner Kohle oder Kohlenoxyd verändert.

Verschiedene Metalle, wie Eisen, Zink u. s. w., reduciren es bei Gegenwart von Wasser zu Metall, namentlich schnell bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure; Quecksilber zersetzt es ebenfalls, wenn eine Kochsalzlösung vorhanden ist. Kalte Schwefelsäure greift es nicht an; aber kochende zersetzt es langsam, jedoch vollständig unter Entwickelung von Salzsäure [2]). Concentrirte Jodwasserstoffsäure verwandelt es unter Erhitzen in Silberjodid (Deville), und behandelt man feuchtes, frisch gefälltes Chlorid mit einer Lösung von Bromkalium oder Jodkalium, so wird es vollständig in Silberbromid oder Jodid verwandelt [3]), 100 000 Thle. concentrirte Salpetersäure lösen etwa 2 Thle. frisch gefälltes Chlorid (Thorpe); beim Kochen wird es unter Chlorentwickelung in Nitrat verwandelt (Pierre).

Das durch Fällung erhaltene, weisse Silberchlorid färbt sich am Licht erst violett, dann braungrau und zuletzt schwarz; diese Färbung war schon Boyle bekannt, welcher sie aber der Einwirkung der Luft zuschrieb. Scheele [4]) fand dann, dass es nur im Licht geschwärzt wird und die violetten Strahlen am kräftigsten wirken, Salzsäure dabei frei wird und beim Behandeln des Productes mit Ammoniak schwarze Flocken von Silber zurückbleiben. Man glaubte daher, dass Licht und Feuchtigkeit zugleich einwirken; aber Berzelius zeigte, dass es auch schwärzt, wenn es vollkommen trocken und in eine Glasröhre eingeschmolzen ist. Ferner fand man, dass dabei Chlor frei wird und keine Schwärzung stattfindet, wenn man das Silberchlorid unter Chlorwasser aufbewahrt, und erst dann eintritt, wenn alles Chlor in Salzsäure verwandelt ist. Auch mit Eisenchlorid oder Kupferchlorid übergossen färbt es sich nicht. Man nahm an, dass der schwarze Körper, welcher sich bildet, ein Subchlorid sei; nach den neueren Versuchen v. Bibra's [5]) ist dieses indessen nicht der Fall; denn obgleich unzweifelhaft Chlor weggeht, ist die Menge desselben doch so gering, dass sie nicht wägbar ist, und das gefärbte Chlorid giebt kein Silber an Salpetersäure ab.

Ueber die Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber liegen neuere Untersuchungen von Guntz [6]) vor. Nach demselben beobachtet man Chlorentwickelung, wenn man Chlorsilber längere Zeit dem Sonnenlicht aussetzt; der Rückstand enthält das Subchlorid Ag_2Cl. Letzteres

[1]) Ueber die Löslichkeit des Chlorsilbers (sowie des Brom- und Jodsilbers) in genannten Lösungsmitteln vergl. E. Valenta, Monatshefte f. Chemie 15, 249. — [2]) Sauer, Zeitschr. f. anal. Chem. 1873, S. 376. — [3]) Field, Quart. Journ. Chem. Soc. 10, 234. — [4]) Ueber die Luft und das Feuer, 1775. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 122, 39. — [6]) Compt. rend. 113, 72.



wird durch Cyankalium zu Silber reducirt; in verdünnter Salpetersäure geht kein Silber in Lösung. Die sich bildende Schicht von Subchlorid ist überhaupt nur gering, dieselbe beträgt nur $^1/_{500}$ mm. Bei weiterer Einwirkung des Sonnenlichtes wird das Subchlorid zu Metall, unter Entweichen von Chlor, reducirt. Hiernach besteht eine dem Sonnenlicht ausgesetzte Schicht von Chlorsilber aus drei verschiedenen Schichten von Silber, Silbersubchlorid und Chlorsilber.

Nach den Versuchen von Abney ist Chlorsilber im Vacuum vollkommen getrocknet und in einem Glasrohr, dem Lichte ausgesetzt, absolut unempfindlich gegen Licht. Hiernach spielt die Gegenwart von Wasser eine Hauptrolle. Lea[1]) ermittelte nun, dass das Chlorsilber die letzten Spuren von Wasser hartnäckig zurückhält, so dass letzteres die Veranlassung der Spaltung des Chlorsilbers bildet. Nach Lea spielt die Feuchtigkeit bei den Chlorreactionen überhaupt eine grosse Rolle, was dadurch bewiesen wird, dass absolut trockenes Chlorsilber und Kupfer nicht auf einander einwirken, während die Gegenwart einer geringen Menge von Wasser energische Einwirkung hervorruft.

Chlorsilberammoniak, $2\,AgCl + 3\,NH_3$. Glauber fand schon, dass aus einer Silberlösung durch Salz ein *calx* niedergeschlagen werde, „der sich in *spiritu urinae, salis armoniaci, cornu cervi, succini, fuliginis et capillorum* gern aufsolviren und in gute *Medicamenta* bereiten lässt“. Die durch Vereinigung von Ammoniak mit Silberchlorid gebildete Verbindung erhielt Faraday[2]) zuerst durch Sättigen von trockenem Silberchlorid mit Ammoniakgas und fand, dass 100 Gran (6,48 g) 130 Cubikzoll (2,13 Liter) des Gases aufnehmen, während nach Rose[3]) die Gewichtszunahme 17,3 bis 17,9 Proc. beträgt, was obiger Formel entspricht. Das Gas entwickelt sich schon wieder bei 37,7°; erhitzt man aber die graue Verbindung in einer zugeschmolzenen Röhre, um flüssiges Ammoniak darzustellen, so schmilzt sie gegen 90°, bläht sich auf, scheint bei 99° zu kochen und wird dann fest und weiss. Lässt man eine Lösung von Silberchlorid in concentrirtem Ammoniak in einer schlecht verschlossenen Flasche stehen, so erhält man grosse, wasserhelle Rhomboëder, welche sich am Licht schwärzen und an der Luft oder in Wasser Ammoniak abgeben und zu einem Pulver von Chlorsilber zerfallen (Faraday).

Nach Terreil erhält man durch Erhitzen des Chlorsilberammoniaks mit wässerigem Ammoniak auf 100° weisse, blätterige Prismen von $AgCl(NH_3)_2$, die an der Luft rasch Ammoniak verlieren[4]).

(211) Silberbromid, AgBr, kommt als Bromargyrit in Mexico, Chili und der Bretagne vor und tritt selten in Krystallen des

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 184. — [2]) Ann. Chim. Phys. 24, 112. — [3]) Pogg. Ann. 20, 157. — [4]) Compt. rend. 98, 1279.



regelmässigen Systems, sondern gewöhnlich in kleinen, gelben oder grünen Massen auf. Embolit ist ein wechselndes Gemisch von Silberbromid und Chlorid, welches ebenfalls in Chili und Mexico vorkommt und dem Bromargyrit sehr ähnlich ist.

Fällt man Silbernitrat im Dunkeln mit nicht überschüssiger Bromwasserstoffsäure, so erhält man einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberbromid, der in Berührung mit Kaliumbromid oder beim Erwärmen gelb wird. Es ist in heisser Bromwasserstoffsäure und in einer Lösung von Quecksilbernitrat löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in Octaëdern aus. In verdünntem Ammoniak ist es kaum, in concentrirtem leichter löslich. Bei 427° schmilzt es zu einer röthlichen Flüssigkeit, die zu einer gelben, glänzenden Masse erstarrt und, im Chlorstrom erhitzt, langsam in das Chlorid verwandelt wird, während das in Wasser vertheilte, gefällte, davon augenblicklich zersetzt wird. Im trockenen Salzsäurestrom entwickelt es bei 700° reinen Bromwasserstoff.

Während das geschmolzene Bromid vom Licht kaum verändert wird, färbt sich das gefällte rasch grauviolett; aber wenn eine Spur freies Brom vorhanden ist, verändert es seine Farbe nicht; die Einwirkung wird auch vermindert durch die Gegenwart von Salpetersäure, dagegen durch die von Silbernitrat beschleunigt.

Trockenes Silberbromid absorbirt kein Ammoniak [1]); dagegen setzt die ammoniakalische Lösung mit der Zeit weisse, glänzende Krystalle ab, die beim Erhitzen unter Ammoniakverlust zerfallen (Liebig) [2]).

Joannis und Croizier erhielten mit Ammoniak die Salze $AgBr . 3 NH_3$, $AgBr . 1^1/_2 NH_3$ und $AgBr . NH_3$. Diese Verbindungen dissociiren sich bei einer Temperatur von 35°, 34° und 51,5°.

(212) Silberjodid, AgJ, kommt als Jodargyrit in gelben, biegsamen, hexagonalen Tafeln in Mexico, Chili, Colorado und Spanien vor. Silber verbindet sich direct mit Jod, wenn man sie zusammen erhitzt. Silber löst sich unter heftiger Wasserstoffentwickelung in Jodwasserstoff auf; erwärmt man, wenn die Einwirkung nachlässt, so fängt sie wieder an, und beim Erkalten scheiden sich farblose Krystallblätter aus, welche an der Luft rasch zerfallen und wahrscheinlich die Formel AgJ, HJ haben. Die Mutterlauge setzt beim Stehen an der Luft ziemlich dicke, hexagonale Prismen von Silberjodid ab [3]), welche bei 0° das specif. Gew. 5,675 haben. Dasselbe wird durch Fällen von Silbernitrat mit einem Jodid als blassgelber Niederschlag erhalten und entsteht auch bei der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Silberchlorid (H. Deville), sowie bei der Behandlung des letzteren

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 55, 248. — [2]) Schweigg. Journ. 48, 103. — [3]) H. Deville, Compt. rend. 32, 894.



und des Bromids mit wässerigem Kaliumjodid und anderen löslichen Jodiden.

Es schmilzt bei 527° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim weiteren Erhitzen roth und zuletzt dunkelrothbraun wird; beim Erkalten erstarrt sie zu einer gelben, hornartigen Masse, welche beim Abkühlen sich zusammenzieht und ein Volumminimum bei 142° stattfindet, worauf sie unter Erhöhung der Temperatur auf 145,5° krystallinisch wird, sich ausdehnt und bei weiterer Abnahme der Temperatur ihr Volum stetig zunimmt[1]). Erhitzt man die oben erwähnten hexagonalen Krystalle, welche stark doppeltbrechend sind, auf 146°, so geht ihre gelblichweisse Farbe in ein tiefes Gelb über, indem sie sich unter Wärmeentwickelung in einfachbrechende, reguläre Krystalle verwandeln[2]), die aber beim Erkalten wieder doppeltbrechend werden[3]).

Reines Silberjodid verändert sich im directen Sonnenlicht nicht; fällt man es aber mit einem Ueberschuss von Silbernitrat, so dass Spuren dieses Salzes mit niedergerissen werden, so färbt es sich am Licht hellgrau, und bei Gegenwart von mehr Silbernitrat tief grünlichschwarzgrau, ohne Jod zu verlieren (Stas). Jodkalium und Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 stellen die gelbe Farbe wieder her. Ammoniak verändert seine gelbe Farbe in weiss, indem etwas aufgenommen wird; von Silberchlorid und Bromid unterscheidet es sich dadurch, dass es selbst in concentrirtem Ammoniak schwer löslich ist; nach Wallace und Lamont löst sich 1 Thl. in 2493 Thln. Ammoniak vom specif. Gew. 0,89. Nach Terreil bildet sich, wenn man mit Ammoniakgas gesättigtes Silberjodid mit wässerigem Ammoniak auf 100° erhitzt, die Verbindung $AgJ(NH_3)_2$, welche in Täfelchen krystallisirt, die sich rasch violett färben und an der Luft zersetzen. In starker Kaliumjodidlösung ist es ziemlich löslich; auf Zusatz von Wasser fällt es wieder nieder; sättigt man eine heisse, concentrirte Lösung von Kaliumjodid mit Silberjodid, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln von KJ, AgJ aus.

Wenn Silberjodid gelinde in Chlorgas erhitzt wird, so verwandelt es sich in Silberchlorid, und dasselbe findet statt, wenn man es mit trockenem Chlorwasserstoff bei 700° behandelt (Hautefeuille). Von Wasserstoff wird es selbst bei der stärksten Weissgluth nur unvollständig reducirt (Vogel).

Gefälltes, trockenes Silberjodid nimmt unter Wärmeentwickelung 3,6 Proc. Ammoniak auf und bildet die weisse Verbindung $2\,AgJ, NH_3$, die an der Luft das Gas wieder verliert und gelb wird (Rammelsberg)[4]).

---

[1]) Rodwell, Proc. Roy. Soc. 31, 291. — [2]) Mallard und Le Chatelier, Compt. rend. 97, 102. — [3]) Journ. Phys. 4, 305. — [4]) Pogg. Ann. 48, 170.



Joannis und Croizier erhielten ein Salz von der Zusammensetzung $AgJ . NH_3$, deren Dissociationstemperatur bei 90° liegt.

Silberfluorid, AgF, erhält man durch Auflösen von Silberoxyd oder Silbercarbonat in Flusssäure. Moissan[1]) fällt Silbernitratlösung mit Natriumcarbonat, decantirt mit Wasser, bringt den Rückstand in eine Platinschale und löst in siliciumfreier Fluorwasserstoffsäure auf. Die erhaltene Lösung wird rasch verdampft, was, bis zur beginnenden Krystallisation, auf offenem Feuer geschieht und auf dem Sandbade unter Umrühren fortgesetzt wird, bis die Masse vollständig trocken ist. Lässt man die Lösung im Vacuum verdampfen, so krystallisiren farblose, glänzende, quadratische Pyramiden, $AgF + H_2O$, welche sehr löslich und zerfliesslich sind (Marignac). Lässt man die concentrirte Lösung an der Luft stehen, so bilden sich harte, glashelle Prismen, $AgF + 2 H_2O$, die fast so zerfliesslich wie Calciumchlorid sind.

Das wasserfreie Silberfluorid ist äusserst schwierig rein zu erhalten; das Hydrat $AgF + 2H_2O$ zerfällt, im luftverdünnten Raum getrocknet, zu einer braunen, amorphen Masse, die noch gegen 1,5 Proc. Wasser zurückhält und sich leicht unter Wärmeentwickelung in 0,55 Thln. Wasser von 15,5° löst. Erhitzt man es bis zum Schmelzpunkt des Bleies in einem bedeckten Tiegel, so gehen 0,5 Proc. weniger weg, als die Rechnung verlangt, und es entweicht etwas Fluorwasserstoff und Sauerstoff:

$$2AgF + H_2O = Ag_2 + 2FH + O.$$

Diese Zersetzung geht voran, bis alles Wasser ausgetrieben und das Salz geschmolzen ist, und von da an kann es bei Luftabschluss bis zum Schmelzpunkt des Silbers erhitzt werden, ohne sich weiter zu verändern (Gore).

Es schmilzt bei Rothgluth zu einer pechschwarzen Flüssigkeit, welche zu einer schwarzen, glänzenden, klingenden Masse von blätterig krystallinischem Bruch erstarrt, die sich mit der Scheere schneiden lässt. Im geschmolzenen Zustande leitet es die Elektricität, ohne zersetzt zu werden. Das trockene, pulverförmige Salz absorbirt 844 Raumtheile Ammoniak.

(213) Silberchlorit, $AgClO_2$, erhält man durch Fällen einer schwach alkalischen Lösung eines Chlorids mit Silbernitrat und Krystallisiren des Niederschlages aus kochendem Wasser in gelben Krystallschuppen, welche auf 105° erhitzt oder mit concentrirter Salzsäure betropft verpuffen. Mit Schwefel gemengt, entzündet es denselben (Millon).

Silberchlorat, $AgClO_3$. Wenn man Chlor zu in Wasser aufgeschwemmtem Silberoxyd leitet, so bildet sich zunächst eine Lösung

[1]) Bull. Soc. Chim. 1891, p. 5.



von Silberhypochlorit, welche, im Dunkeln auf 60° erhitzt, sich nach folgender Gleichung zersetzt:

$$3\,AgClO = 2\,AgCl + AgClO_3.$$

Dasselbe Salz erhält man auch durch Auflösen von Silberoxyd in Chlorsäure. Es krystallisirt in weissen, undurchsichtigen, quadratischen Prismen vom specif. Gew. 4,43, die sich in ungefähr 10 Thln. kaltem Wasser lösen; es schmilzt bei 230° und giebt bei 270° Sauerstoff und eine Spur Chlor ab. Mit Schwefel gemengt, detonirt es heftig schon bei gelindem Druck.

Silbersulfit, Ag_2SO_3, ist ein weisser, körniger Niederschlag, welcher fast nicht in Wasser und schwefliger Säure löslich ist und auf 100° erhitzt in Silber, Schwefeldioxyd und Silbersulfat zerfällt.

Normales Silbersulfat[1]), Ag_2SO_4, stellte Glauber in Lösung dar; denn er sagt in den „Furnis novis philosophicis“: „*Solvire Rasuram Lunae* mit einem *rectificirten Oleo vitrioli*, mit Zuthun Wassers, doch nicht so viel, als bei dem *Marte* und *Venere* geschehen. Oder, welches noch besser ist, *solvire* einen *Calcem Lunae*, welcher aus dem *Aqua forti* entweder mit Kupfer oder mit Salzwasser *praecipitiret* ist.“

Am besten erhält man dieses Salz durch Erhitzen des aus Silberchlorid reducirten Metalls mit Schwefelsäure oder Auflösen des Carbonats in verdünnter Schwefelsäure. Es krystallisirt im rhombischen System und bildet kleine, glänzende, mit wasserfreiem Natriumsulfat[2]) isomorphe Krystalle vom specif. Gew. 5,4. Es löst sich in etwa 200 Thln. kaltem und 68,35 Thln. kochendem Wasser. Wegen dieser Schwerlöslichkeit erhält man es als Niederschlag, wenn man ein lösliches Sulfat oder Schwefelsäure zu einer Silberlösung setzt, was schon Boyle bekannt war. In schwefelsäurehaltigem Wasser ist es leichter löslich und noch mehr in Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich reichlich und wird daraus durch Wasser gefällt. Es schmilzt bei dunkler Rothgluth und zerfällt erst bei einer sehr hohen Temperatur in Metall, Sauerstoff und Schwefeldioxyd.

Löst man es in weniger als 3 Thln. Schwefelsäure auf, so erhält man schwach gelbliche Primen des sauren Salzes, $HAgSO_4$.

Silberdisulfat, $Ag_2S_2O_7$, entsteht beim Erhitzen des normalen Salzes mit Schwefeltrioxyd und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse (Weber).

Silberthiosulfat, $Ag_2S_2O_3$, erhält man rein, wenn man eine nicht zu concentrirte Silbernitratlösung allmälig zu einer überschüssigen, concentrirten Lösung von Natriumthiosulfat setzt, den ganzen Nieder-

---

[1]) Lea (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892, S. 1) erhielt ein Doppelsalz von Silbersulfat mit Silberoxydulsulfat von der Zusammensetzung: $Ag_4SO_4 + Ag_2SO_4 + H_2O$. — [2]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 12, 138.



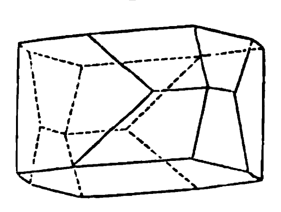
schlag mit Ammoniak behandelt, welches Silbersulfid zurücklässt und das Filtrat genau mit Salpetersäure neutralisirt. Der so erhaltene Niederschlag muss rasch gewaschen, gepresst und getrocknet werden [1]); er bildet ein schneeweisses Pulver, das süss schmeckt, wenig in Wasser löslich ist und im feuchten Zustande leicht in Silbersulfid und Schwefelsäure zerfällt (Rose):

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Silbernatriumthiosulfat, $AgNaS_2O_3 + H_2O$, stellt man am besten dar, indem man zu einer Lösung von Natriumthiosulfat so lange neutrales Silbernitrat fügt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Man filtrirt dann und fügt Alkohol zu, der das Salz in seideglänzenden Blättchen fällt (Lenz). Verdunstet man seine Lösung unter der Luftpumpe, so krystallisirt es in Tafeln. Es ist leicht in Wasser löslich und schmeckt sehr süss (Herschel).

(214) Silbernitrat, $AgNO_3$. Dieses Salz wurde schon von Geber in Krystallen erhalten: „*Dissolve Lunam calcinatum in aqua dissolutiva, quo facto, coque eam in phyala cum longe collo, non obturato ori per diem solum, usque quo consumetur ad ejus tertiam partem aquae, quo peracto pone in loco frigido, et devenient lapilli ad modum crystalli fusibiles.*“ Gegen Ende des 17. Jahrhunderts lenkte Angelus Sala die Aufmerksamkeit der medicinischen Chemiker auf dieses Salz, das er *crystalli Dianae* oder *magisterium argenti* nannte, und aus dem er durch Schmelzen den *lapis infernalis* bereitete.

Fig. 118.



Silbernitrat wird im Grossen durch Lösen von Silber in verdünnter Salpetersäure dargestellt und kommt im Handel in Krystallen und in Stangen gegossen (Höllenstein) vor.

Es bildet wasserhelle, rhombische Prismen, Fig. 118; das specifische Gewicht ist 4,328 (Schröder); es schmilzt bei 198° und erstarrt zu einer faserig krystallinischen Masse. Es schmeckt scharf und zusammenziehend metallisch, ist ein sehr ätzendes Gift und zerfrisst und schwärzt organische Stoffe. Lässt man es in Papier gewickelt liegen, so verwandelt es sich allmälig in metallisches Silber. Bei Rothgluth zerfällt es in Stickstoffperoxyd, Sauerstoff, Stickstoff und Silber.

100 Thle. Wasser lösen [2]):

bei	0°	19,5°	54°	85°	100°
$AgNO_3$ . .	121,9	227,3	500	714	1111

[1]) Herschel, Edin. Phil. Journ. 1, 26; 2, 154. — [2]) Kremers, Pogg. Ann. 92, 497.

Die Lösung ist neutral; setzt man Ammoniak hinzu, bis der erst entstehende Niederschlag wieder gelöst ist und lässt verdampfen, so erhält man schöne, glänzende, rhombische Prismen, $AgNO_3 + 2NH_3$, die bei 100° kein Ammoniak abgeben, beim stärkeren Erhitzen schmelzen, und, unter Bildung von Ammoniumnitrat und eines Silberspiegels, Stickstoff und Ammoniak entwickeln.

Trockenes Silbernitrat erhitzt sich stark, selbst bis zum Schmelzen, in einem Strom von trockenem Ammoniak und nimmt 29,55 Proc. desselben auf. Die so erhaltene Verbindung, $AgNO_3 + 3NH_3$, ist eine weisse, in Wasser lösliche Masse (H. Rose). Joannis und Croizier[1]) erhielten noch Salze von der Zusammensetzung $AgNO_3 . 2NH_3$ und $AgNO_3 . NH_3$; die Dissociationstemperatur des letzteren liegt bei 170°.

Silbernitrat findet Anwendung in der chemischen Analyse und hauptsächlich in der Photographie. Es wird auch als Arzneimittel gebraucht; local wirkt es als heftiges Aetzmittel, indem es sich mit den Eiweisskörpern zu unlöslichen Verbindungen vereinigt. Im festen Zustande, als Höllenstein, dient es daher zum Aetzen und als Lösung wendet man es bei Entzündungen und Congestionen der Haut und der zugänglichen Schleimhäute an. Innerlich wirkt es in grösseren Gaben corrodirend auf die Schleimhäute des Darmes und ruft heftige Entzündung hervor. Wie Versuche an Thieren gezeigt haben, erzeugt es auch Lähmung des centralen Nervensystems, Athembeschwerden und Coma. Man giebt es innerlich in Gaben von 0,02 g bei chronischen Magenleiden, Epilepsie und anderen Nervenaffectionen. Bei länger fortgesetztem Gebrauch erzeugt es eine andauernde Bronzefärbung der Haut, welche auf einer Ablagerung von metallischem Silber in der Epidermis beruht.

Silbernitrit, $AgNO_2$, wurde zuerst von Proust, der es für salpetersaures Silberoxydul hielt, durch Kochen von Silbernitrat mit Silberpulver erhalten. Da es in kaltem Wasser nur schwer löslich ist, so stellt man es am besten durch Doppelzersetzung von Silbernitrat mit Kalium- oder Baryumnitrit dar. Nach V. Meyer[2]) vermischt man lauwarme, concentrirte Lösungen von 24 Thln. Silbernitrat und 15 Thln. Kaliumnitrit und lässt erkalten; das so erhaltene Salz lässt sich auf der Filterpumpe leicht auswaschen. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwieriger als Silbersulfat löslich ist. In heissem Wasser löst es sich leichter, aber unter theilweiser Zersetzung und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln oder schiefen Prismen, die in der Flüssigkeit farblos erscheinen, beim Trocknen aber gelblich und fettglänzend werden.

(215) Phosphate des Silbers. Das normale Phosphat, Ag_3PO_4, entsteht als gelber Niederschlag, wenn man eine Silberlösung mit einem

1) Compt. rend. 118, 1149. — 2) Liebig's Ann. 171, 23.



löslichen, normalen oder einfachsauren Phosphat fällt. Beim Erhitzen färbt es sich braun und schmilzt bei Rothgluth. Es löst sich in wässeriger Phosphorsäure zu dem einfachsauren Salz, HAg_2PO_4, das weisse Kryställchen bildet. Das Pyrophosphat, $Ag_4P_2O_7$, ist ein weisser Körper, der unter Glühhitze zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmilzt, welche zu einer farblosen, strahligen Masse erstarrt. Erhitzt man es längere Zeit mit wässeriger Phosphorsäure, so entsteht das saure Salz, $H_2Ag_2P_2O_7$, das krystallinisch ist und von Wasser zersetzt wird.

Die Metaphosphate des Silbers sind weisse Niederschläge.

Arsenite und Arsenate des Silbers. Das normale Arsenit, Ag_3AsO_3, ist eigelb, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. Kocht man die ammoniakalische Lösung, so scheidet sich Silber aus.

Das normale Arsenat, Ag_3AsO_4, entsteht als dunkel purpurfarbener, krystallinischer Niederschlag, wenn man eine concentrirte Lösung von Arsensäure mit einer kochenden Silbernitratlösung fällt. Setzt man die Lösung eines Arsenats zu Silbernitrat, so erhält man einen braunrothen Niederschlag.

Silbercarbonat, Ag_2CO_3, bildet sich durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Natriumcarbonat als blassgelber Niederschlag, der sich leicht am Licht und beim Erwärmen schwärzt und bei 200° alles Kohlendioxyd abgiebt. Lässt man ein Gemisch von Silbernitratammoniak und Natronlauge an der Luft stehen, so scheidet sich zuerst Silberoxyd aus und dann das Carbonat in citronengelben Nadeln, welche man auch erhält, wenn man Wasser, in welchem das Carbonat aufgeschwemmt ist, mit Kohlendioxyd sättigt und die Lösung verdunsten lässt [1]).

Silbercyanid, AgCN, entsteht durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Cyankalium als weisser, käsiger Niederschlag, der nicht in verdünnter Salpetersäure, aber leicht in Ammoniak löslich ist. Mit den Cyaniden der Alkali- und Erdalkalimetalle bildet er lösliche Doppelsalze.

Kaliumsilbercyanid, $KAg(CN)_2$, krystallisirt in federförmigen Blättchen oder sechsseitigen Prismen und löst sich in 4 Thln. Wasser [2]) bei 20°. Am Licht ist es unveränderlich.

Silbercyanat, AgOCN, ist ein weisser Körper, welcher sehr leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure ist; beim Erhitzen explodirt es, und es bleibt ein mattweisses Kohlenstoffsilber zurück, das beim Auflösen in Salpetersäure ein Netzwerk von reiner Kohle zurücklässt (Liebig und Redtenbacher) [3]).

---

[1]) Johnson, Chem. News 54, 75. — [2]) Baup, Ann. Chim. Phys. [3] 53, 462. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 38, 129.

Silberthiocyanat, $AgSCN$, ist ein weisser Körper, welcher nicht in Wasser oder Salpetersäure, aber leicht in Ammoniak löslich ist und daraus in glänzenden Schuppen, die kein Ammoniak enthalten, krystallisirt.

Kaliumsilberthiocyanat, $KAg(SCN)_2$, bildet sich, wenn das vorhergehende Salz in einer Lösung von Kaliumthiocyanat gelöst wird; es krystallisirt in rhombischen Octaëdern und wird von Wasser zersetzt.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Silbersalze; Daguerreotypie und Photographie.

(216) Die schon von Boyle beobachtete und von Scheele näher untersuchte Schwärzung des Silberchlorids und anderer Silbersalze durch die Einwirkung des Lichtes hat zu einer wichtigen Anwendung dieser Eigenschaft geführt; auf sie ist die Lichtbildkunst oder Photographie gegründet. Im Jahre 1802 schlug Thomas Wedgwood vor, Glasgemälde auf die Art zu copiren, dass man durch sie das Tageslicht auf mit Silbernitrat getränktes, weisses Papier oder Leder fallen liess. Davy, welcher diese Versuche wiederholte, erhielt auf diese Weise ziemlich genaue Copien von Blättern, Insectenflügeln und ähnlichen Gegenständen, welche zum Theil durchsichtig oder durchscheinend sind, und es gelang ihm sogar, mit ziemlichem Erfolg, Bilder von kleinen, durch das Sonnenmikroskop vergrösserten Gegenständen zu erhalten. Diese Lichtzeichnungen mussten aber im Dunkeln aufbewahrt werden, und man konnte sie nur bei Kerzenlicht betrachten, da man damals kein Mittel kannte, das vom Licht nicht veränderte Silbersalz zu entfernen, und deshalb sich das Bild, wenn es dem Tageslicht ausgesetzt wurde, bald ganz gleichförmig schwärzte.

Die ersten Versuche, Lichtbilder zu fixiren, wurden von Niëpce angestellt, der 1814 anfing, sich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen; er setzte sich 1826 mit Daguerre in Verbindung, welcher das Verfahren ausbildete und 1839 veröffentlichte. Dasselbe, welches den Namen „Daguerreotypie" erhielt, besteht darin, dass man eine versilberte Kupferplatte, welche sehr sorgfältig polirt ist, mit Joddämpfen behandelt, um sie mit einer dünnen Schicht von Silberjodid zu überziehen. Man setzt sie dann in einer Camera obscura dem Bilde des zu copirenden Gegenstandes aus. Nach kurzer Zeit hat das Licht seine Wirkung gethan, obgleich auf der Platte keine Veränderung bemerkbar ist. Lässt man aber jetzt Quecksilberdampf darauf einwirken, so kommt das Bild zum Vorschein, indem sich das Quecksilber in äusserst kleinen Tröpfchen nur an den vom Licht getroffenen Stellen condensirt und durch seine Reflexion die hellen Stellen des Bildes erzeugt, während die Schatten durch das dunklere Silber gebildet werden. Schliesslich muss das nicht vom Licht getroffene Silberjodid, um weitere Einwirkung des Lichtes zu verhindern oder das Bild

zu fixiren, durch Behandlung mit einer Lösung von Natriumthiosulfat entfernt werden.

Die Daguerreotypie hat in der Folge noch verschiedene Verbesserungen erfahren, ist jetzt aber durch die Photographie verdrängt. Es war ebenfalls im Jahre 1839, als Fox Talbot sein „Verfahren zum photogenischen Zeichnen“ veröffentlichte. Dasselbe bestand darin, das Bild eines Gegenstandes in einer Camera obscura auf Papier fallen zu lassen, welches zuerst mit einer schwachen Kochsalzlösung getränkt und dann mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat überstrichen war. Das so erzeugte Bild war ein „negatives“, d. h. die hellen Stellen des Originals waren dunkel und die Schatten je nach ihrer Intensität mehr oder weniger hell. Um diese Bilder zu fixiren oder für die Einwirkung des Tageslichtes unempfindlich zu machen, wusch Talbot sie mit Kochsalzlösung, welche nur das vom Licht nicht veränderte Silberchlorid löst.

Zwei Jahre darauf wurde Talbot ein verbessertes Verfahren patentirt, das „Talbotypie“ oder „Calotypie“ genannt wurde. Anstatt Silberchlorid wandte er nun Silberjodid an, indem er das Papier zuerst in eine Lösung von Silbernitrat und dann in eine von Kaliumjodid tauchte. Das so bereitete Papier zeigt, wenn man es einige Minuten in der Camera dem Licht aussetzt, kein sichtbares Bild, und doch hat das Licht eine eigenthümliche Wirkung verursacht, indem sich ein „latentes“ Bild erzeugte, welches Talbot dadurch „entwickelte“, dass er es mit einer Mischung von Silbernitratlösung und Essigsäure oder Gallussäure übergoss, wodurch ein scharf definirtes, negatives Bild entstand, welches er durch Waschen mit einer Lösung von Natriumthiosulfat fixirte. Um damit positive Bilder darzustellen, wurde es mit geschmolzenem Wachs getränkt und so durchscheinend gemacht. Man legte es dann auf mit Silberchlorid oder -Jodid getränktes Papier und setzte es der Sonne aus; man war so im Stande, eine Anzahl positiver Abdrücke darzustellen.

Eine grosse Verbesserung in der Herstellung von Photographien wurde von Archer eingeführt, welcher das Silberjodidpapier durch eine Glasplatte ersetzte, die mit einer durchsichtigen, jodsilberhaltigen Collodiumschicht überzogen wird, was man dadurch erreicht, dass man die Platte mit einer Lösung von Collodium, welcher ein lösliches Jodid oder Bromid zugesetzt ist, übergiesst, und durch vorsichtiges Neigen den Ueberschuss der Flüssigkeit ablaufen lässt. Der Aether und Alkohol verdunsten rasch, und man bringt dann die Platte in das „Silberbad“, welches eine wässerige Lösung von Silbernitrat enthält. In der Camera bildet sich dann darauf ebenfalls ein latentes, negatives Bild, das man durch Lösungen von Eisenvitriol, Pyrogallussäure und anderen reducirenden Verbindungen entwickelt, wobei die Silberverbindungen in metallisches Silber übergeführt werden. Die positiven Abdrücke werden dann, wie oben angegeben, dargestellt und vermittelst

Natriumthiosulfat fixirt. Die Vortheile dieses Verfahrens, das jetzt allgemein benutzt wird, bestehen darin, dass die Aufnahme nur wenige Secunden erfordert, und die Bilder viel schärfere Conturen und vollkommenere Schattirung zeigen, als die nach Talbot's altem Processe erhaltenen.

Unter Silberchlorid ist schon erwähnt worden, dass wir noch keine genügende Erklärung für seine Schwärzung unter dem Einfluss des Lichtes haben, eben so wenig für die Thatsache, dass Bromsilber und Jodsilber unter gewissen Verhältnissen sich, dem Licht ausgesetzt, färben und unter anderen nicht. Dass das Licht unter allen Umständen eine gewisse Einwirkung darauf hat, zeigt die Entstehung photographischer Bilder, welche zuerst latent erhalten werden oder das Silbersalz in einem Zustande enthalten, welcher es befähigt, durch gewisse Körper zu Metall reducirt zu werden. Es ist wahrscheinlich, dass hier ein Vorgang stattfindet, ähnlich dem, welchen Bunsen und Roscoe bei der Einwirkung des Lichtes auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff beobachteten und photochemische Induction [1]) nannten. Dieselbe besteht darin, dass die Gase, wenn sie dem Licht ausgesetzt sind, sich nicht augenblicklich verbinden, sondern erst, nachdem das Licht eine gewisse Zeit auf sie eingewirkt hat.

(217) Photographisches Normalpapier zur Bestimmung der chemischen Wirkung des Lichtes. Bunsen und Roscoe [2]) fanden bei ihren Untersuchungen über die chemische Wirkung des Lichtes, dass es unter Einhaltung bestimmter Bedingungen leicht ist, ein mit Silberchlorid getränktes Normalpapier zu bereiten, dessen Lichtempfindlichkeit constant ist, und dass das Tageslicht auf demselben genau dieselbe Schwärzung erzeugt, wenn das Product aus der Intensität des Lichtes und der Zeit der Einwirkung das gleiche ist; mit anderen Worten, bei gleicher Lichtintensität wird das Papier in demselben Zeitraum stets gleich stark geschwärzt; nimmt die erstere ab, so muss das Papier um eben so viel länger dem Licht ausgesetzt werden, als die Intensität sich vermindert und umgekehrt, wenn man die gleiche Schwärzung erzielen will. Mit so präparirtem Papier sind eine Reihe von Messungen der totalen chemischen Intensität des Tageslichtes an verschiedenen Orten ausgeführt worden [3]).

(218) Einwirkung der verschiedenen Lichtstrahlen auf Silbersalze. Scheele hat schon gefunden, dass die violetten Strahlen des Sonnenspectrums am leichtesten Silberchlorid schwärzen; man hat daher dieselben sowie die darüber hinaus liegenden, dem Auge nicht mehr bemerkbaren Strahlen „chemisch wirksame“ genannt zum Unter-

[1]) Pogg. Ann. 100, 481. — [2]) Ibid. 117, 529. — [3]) Pogg. Ergänzb. 5, 177.

schied von den nach dem rothen Ende des Spectrums auftretenden „Wärmestrahlen“. Neuere Versuche haben indessen festgestellt, dass alle Strahlen des Spectrums unter gewissen Bedingungen chemisch wirksam sein können, oder die Vereinigung und Zersetzung gewisser Körper hervorrufen, wenn diese die Fähigkeit haben, die entsprechenden Strahlen zu absorbiren. Selbst der Zusatz indifferenter, gefärbter Körper verlegt den Maximalpunkt der chemischen Intensität oft sehr bedeutend. Während eine Schicht von Bromsilber hauptsächlich von den blauen und violetten Strahlen beeinflusst wird, findet, wenn man demselben den unter dem Namen Aurin oder Corallin bekannten orangegelben Farbstoff zusetzt, die kräftigste Einwirkung durch die gewöhnlich als chemisch unwirksam betrachteten gelben Spectralstrahlen statt. Draper, Vogel und Abney haben durch Zusatz solcher Farbstoffe zu der lichtempfindlichen Silberschicht es fertig gebracht, nicht nur alle Linien des sichtbaren Spectrums, sondern auch die dem Auge nicht mehr sichtbaren, im Ultraroth liegenden zu photographiren.

Silber und Schwefel.

(219) Silbersulfid, Ag_2S, kommt als Argentit oder Silberglanz vor, denn schon Agricola erwähnt: *„Argento rude plumbi coloris et galenae simile.“* Dieses wichtige Silbererz, das in bleigrauen Krystallen des regelmässigen Systems auftritt, kommt ziemlich verbreitet vor und findet sich im Erzgebirge, Ungarn, Königsberg und verschiedenen Orten im nördlichen und südlichen Amerika. Dieselbe Verbindung kommt auch im Erzgebirge in zwei von einander verschiedenen rhombischen Formen vor, welche Daleminzit und Akanthit genannt werden; der erstere ist isomorph mit Kupferglanz. Künstlich erhält man Argentit, wenn man Silberchlorid in einem Strom von Schwefelwasserstoff glüht.

Silbersulfid entsteht auch, wenn man Silber mit Schwefel oder Schwefelwasserstoff erhitzt, und bildet den gelben oder braunen Ueberzug, mit dem Silbergeräthschaften an der Luft anlaufen (Proust).

Aus einer Silberlösung schlägt Schwefelwasserstoff schwarzbraunes, flockiges Silbersulfid nieder, das in heisser Salpetersäure löslich ist und von Cuprichlorid bei Gegenwart von Kochsalz in Silberchlorid verwandelt wird.

Silbersulfid bildet mit anderen Sulfiden Verbindungen, von welchen einige als Mineralien vorkommen. Unter diesen hat das Rothgültigerz, welches schon von Valentinus erwähnt wird, deshalb Interesse, weil es eine der Verbindungen ist, bei welchen schon frühe die Beobachtung gemacht wurde, dass bei gleicher Krystallform die Zusammensetzung wechseln kann. Cronstedt und Henckel fanden, dass dieses Erz Arsen enthält, und Bergman zeigte, dass seine wesentlichen Bestandtheile Arsen, Schwefel und Silber sind. Dieses wurde gegen das

Ende des letzten Jahrhunderts von verschiedenen Chemikern bestätigt, während andere kein Arsen, sondern Antimon darin fanden.

Proust wies dann 1804 nach, dass die zwei Arten dieses Minerals, welche von Werner als lichtes und dunkles Rothgültigerz unterschieden wurden, verschiedene Verbindungen sind. Das erstere, welches jetzt auch Proustit genannt wird, hat die Formel $3\,Ag_2S + Ag_2S_3$, und das letztere, der Pyrargyrit, enthält Antimon statt Arsen. Beide Arten krystallisiren hexagonal rhomboëdrisch-hemimorph, das lichte ist durchscheinend oder halb durchsichtig, diamantglänzend und giebt ein cochenillerothes Pulver. Wenn man Silbernitrat mit einer Lösung von Natriumthioarsenit und Natriumbicarbonat auf 300° erhitzt, so bilden sich durchsichtige rothe Krystalle von Proustit.

Silber und Stickstoff.

(220) Silbernitrid, Ag_3N. Als Berthollet 1788 durch Kalkwasser gefälltes Silberoxyd mit starkem Ammoniak übergoss, erhielt er ein schwarzes Pulver, welches beim Reiben, Stoss und selbst beim leisen Berühren furchtbar heftig explodirte. Dasselbe entsteht auch, wenn man eine concentrirte Lösung von Silberoxyd in Ammoniak an der Luft stehen lässt, sie mit Alkohol fällt (Faraday) oder auf dem Wasserbade erwärmt, und bildet ein krystallinisches Pulver oder kleine Würfel, Octaëder u. s. w., das auch im feuchten Zustande und selbst unter Wasser sich leicht mit Explosion zersetzt. Die Zusammensetzung von Berthollet's Knallsilber wurde von Raschig festgestellt, welcher zeigte, dass es sich in Säuren nach folgender Gleichung löst:

$$2\,NAg_3 + 4\,H_2SO_4 = 3\,Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4.$$

Hierbei bleibt immer etwas metallisches Silber zurück, was bei der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung leicht erklärlich ist[1]).

Silber und Phosphor.

(221) Geschmolzenes Silber vereinigt sich mit Phosphor und bildet eine körnig krystallinische Masse, welche 20 Proc. Phosphor enthält und sich mit dem Messer schneiden lässt (Pelletier). Erhitzt man fein vertheiltes Silber in Phosphordampf, so erhält man die Verbindung Ag_2P_3 als schwärzlich graue Masse, welche das specif. Gew. 4,63 hat (Schrötter). Diese Verbindungen geben beim stärkeren Erhitzen den Phosphor wieder ab.

Silber verbindet sich auch mit Arsen, wenn man es in Pulverform damit erhitzt. Die so erhaltene feinkörnige, graue Masse enthält gegen 14 Proc. Arsen (Gehlen).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 233, 93.

Erkennung und Bestimmung des Silbers.

(222) Kein Metall lässt sich wohl so schnell und leicht erkennen wie Silber, da sein Chlorid so gut wie unlöslich in Wasser ist, sich aber leicht in Ammoniak löst. Um Silber in einer unlöslichen Verbindung nachzuweisen, schmilzt man sie mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr oder erhitzt sie auf einem Kohlenstäbchen im Reductionsraum des Bunsen'schen Brenners und erhält, wenn Silber vorhanden ist, dasselbe als Metallkorn, das sich leicht in erwärmter, verdünnter Salpetersäure löst; in dieser Lösung erzeugt Salzsäure einen käsigen Niederschlag oder, wenn nur Spuren von Silber vorhanden sind, eine Trübung von Silberchlorid, das sich leicht in Ammoniak löst und daraus wieder durch Salzsäure gefällt wird.

Das Funkenspectrum entsteht bei Anwendung des Metalles als Polenden nur, wenn die Funken sehr kräftig sind; leichter erhält man es, wenn man Platinpole mit Silbernitratlösung befeuchtet. Es zeigt zwei sehr glänzende, grüne Linien und verschiedene schwächere im Blau und Violett (Lecoq de Boisbaudran).

Um Silber quantitativ zu bestimmen, führt man es fast immer in das Chlorid über, das nach dem Waschen und Trocknen in einem Porcellantiegel bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt und dann gewogen wird. Um die geringe Menge, welche auf dem Filter haften bleibt, zu ermitteln, verbrennt man es zu Asche, wobei das Chlorid zu Metall reducirt und als solches nach Abzug der Filterasche berechnet wird.

In einigen Fällen bestimmt man es auch als Cyanid oder Sulfid oder in organischen Silbersalzen als Metall, welches beim Glühen der Verbindung zurückbleibt.

Die Bestimmung des Silbers auf elektrolytischem Wege wird entweder aus der mit Salpetersäure oder Cyankalium versetzten Lösung bewirkt[1]).

Silber kann auch sehr leicht volumetrisch mit titrirter Salzsäure, Kochsalzlösung oder einer Lösung von Kaliumthiocyanat bestimmt werden. In den Münzen, wo täglich viele Silberproben ausgeführt werden müssen, wendet man das von Gay-Lussac[2]) eingeführte Verfahren an. Man gebraucht dazu 1. chemisch reines Silber, das man am besten als dünnes Blech anwendet, 2. eine normale Kochsalzlösung, die so titrirt ist, dass 100 ccm genau 1 g Silber fällen, 3. eine decinormale Salzlösung, welche man erhält, indem man 1 Raumtheil der normalen Lösung mit 9 Thln. Wasser verdünnt, und 4. eine decinormale Silberlösung, welche man durch Auflösen von 1 g reinem Silber in etwas reiner Salpetersäure und Verdünnen mit reinem Wasser

[1]) A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl., und Neuerungen in der Quant. Analyse durch Elektrolyse (Verlag von W. Knapp, Halle a. S., 1895). — [2]) Instruct. sur l'essai de matières par la voie humide. Paris 1833.



zu 1 Liter darstellt. Alle diese Lösungen müssen natürlich sehr genau geprüft werden; so darf, wenn man gleiche Volumina der beiden decinormalen Lösungen mischt, weder Chlor noch Silber in der Flüssigkeit bleiben, wenn man gut umschüttelt und stehen lässt.

Wenn man den Gehalt einer Kupfersilberlegirung nicht kennt, so ermittelt man denselben annähernd, indem man 1 g in Salpetersäure löst und mit Wasser in einer Stöpselflasche verdünnt. Man fügt dann aus einer Bürette allmälig normale Salzlösung hinzu, schüttelt heftig nach jedem Zusatz, damit das Silberchlorid sich zusammenballt und absetzt, und wenn auf weiteren Zusatz die Trübung schwächer wird, wendet man die decinormale Salzlösung an, die man gegen das Ende nur tropfenweise zusetzt, bis kein Niederschlag mehr erscheint. Diese Methode ist jedoch langwierig, und in Münzen ermittelt man daher zuerst den Feingehalt der Legirung durch Cupellation (s. unten), wodurch zugleich eine sehr wünschenswerthe Controle erzielt wird.

Nehmen wir an, dieselbe hätte einen Gehalt von 90 Proc. Silber ergeben, so wiegt man genau:

$$\frac{100}{90} = 1{,}1111\ \mathrm{g}$$

ab, bringt sie in eine mit einem eingeschliffenen Glasstopfen versehene Flasche von etwa 200 ccm Inhalt, setzt dazu etwa 5 ccm reine Salpetersäure vom specif. Gew. 1,25 bis 1,26 und erwärmt auf dem Wasserbade, bis alles gelöst ist; dann bläst man den rothen Dampf aus, setzt 100 ccm der normalen Salzlösung zu und schüttelt die Flasche einige Minuten heftig um, wobei man sich mechanischer Apparate bedient, in denen man eine Anzahl zu gleicher Zeit schütteln kann. Wenn die Flüssigkeit sich geklärt hat, setzt man 1 ccm der decinormalen Salzlösung hinzu, und wenn dieselbe noch eine starke Trübung hervorruft, schüttelt man wieder und fährt so fort, bis kein Niederschlag mehr entsteht; hat dagegen der erste Zusatz keinen Niederschlag erzeugt, so titrirt man mit der decinormalen Silberlösung auf dieselbe Weise das noch in der Lösung enthaltene Kochsalz.

Hatten z. B. 3 ccm der decinormalen Salzlösung noch einen Niederschlag gegeben, der vierte aber nicht mehr, so ist es ungewiss, ob der dritte ganz oder nur theilweise zur Fällung erforderlich war, und man nimmt daher an, dass 2,5 ccm nöthig waren. Hieraus berechnet sich der Feingehalt der Legirung zu:

$$\frac{1{,}0025 \times 100}{1{,}1111} = 90{,}22\ \text{Proc.}$$

Wenn aber der erste Cubikcentimeter der Salzlösung keinen Niederschlag erzeugte, und noch 5 ccm Silberlösung gebraucht werden, so ist der Feingehalt:

$$\frac{0{,}9965 \times 100}{1{,}1111} = 89{,}68\ \text{Proc.}$$

Statt Gay-Lussac's Methode kann man auch mit Vortheil die von Volhard[1]) angegebene benutzen. Man gebraucht dazu eine Lösung von Ammoniumthiocyanat, welche so gestellt ist, dass 100 ccm genau 1 g Silber fällen. Die Silberprobe wird, wie oben angegeben, in Salpetersäure gelöst und die Lösung erwärmt, um alle niederen Oxyde des Stickstoffs auszutreiben. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, setzt etwa 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniumalaun hinzu und lässt dann die Titrirflüssigkeit aus einer Bürette zufliessen. Anfangs entsteht eine milchweisse Trübung, dann erscheinen bei weiterem Zusatze blutrothe Wolken, welche beim Umschwenken rasch verschwinden. Wenn das Silber nahezu vollständig gefällt ist, sammelt sich der Niederschlag in Flocken, die Flüssigkeit wird klarer und sowie vollständige Fällung erreicht ist, wird sie vollkommen klar, und zugleich entsteht durch den geringsten Ueberschuss von Ammoniumthiocyanat eine hellbräunliche Färbung.

Früher bestimmte man den Feingehalt immer durch Cupellation und dieses Verfahren wird auch jetzt noch beim Probiren von Silbererzen und Silberlegirungen angewandt, obgleich es auch da durch die volumetrische Methode ziemlich verdrängt ist. Hat man es mit einer Legirung zu thun, so schmilzt man eine gewogene Menge mit einer genügenden Menge von reinem Blei in einem aus Knochenasche und ausgelaugter Holzasche verfertigten Schälchen, das Cupelle genannt wird, in einem Muffelofen bei Luftzutritt zusammen. Das so gebildete Kupferoxyd, sowie die Oxyde anderer Metalle, die vorhanden sind, lösen sich in der gleichzeitig gebildeten Bleiglätte auf und werden von der porösen Cupelle eingezogen, so dass zuletzt ein reines Silberkorn zurückbleibt, das gewogen wird.

Um Silbererze zu cupelliren, schmilzt man sie zuerst in einem flachen, feinkörnigen, feuerfesten Thontiegel mit Blei zusammen. Hierbei wird ebenfalls ein Theil des Bleies oxydirt und die Bleiglätte verbindet sich mit etwa vorhandenem Schwefel oder Kieselerde u. s. w. zu einer Schlacke, während das Silber mit dem überschüssigen Blei und etwa sonst vorhandenen Metallen eine Legirung bildet, welche dann cupellirt wird.

Das Atomgewicht des Silbers bestimmte Stas zugleich mit dem von Chlor und Kalium und fand, dass es zwischen 107,655 und 107,660 liegt.

---

[1]) Liebig's Ann. 190, 1.

Gold (*Aurum*).

Au = 196,64.

(223) Dieses Metall war schon in sehr früher Zeit bekannt und wird im alten Testament und von Homer erwähnt. Die verschiedenen Namen, unter welchen es aufgeführt wird, sind alle von seinem Glanze oder seiner Farbe abgeleitet, wie der hebräische Name Zaháb, dessen Wurzelwort glänzen bedeutet, während der griechische Name χρύσος wohl vom Sanskrit hiranya, Gold, herkommt, dessen Wurzel ebenfalls glänzen oder flammen bedeutet. Unser Wort Gold, gothisch Gulth, hängt wahrscheinlich zusammen mit jvalita, wie es auch im Sanskrit genannt wird, und das sich von jval ableitet, das ebenfalls glänzen bedeutet.

Die Alchemisten widmeten dieses glänzende, gelbe Metall der Sonne und gaben ihm deren Zeichen ⊙ (*Sol*).

Gold findet sich gewöhnlich im gediegenen Zustande, aber nie rein, sondern immer mit mehr oder weniger Silber legirt; enthält es mehr als 36 Proc. des letzteren, so wird es Electrum genannt. Ausserdem enthält das natürliche Gold gewöhnlich kleine Mengen von Eisen, Kupfer oder den Metallen seiner Gruppe. Ferner kommt es als Amalgam vor und in Verbindung findet sich Gold als Wismuthgold, Au_2Bi, Calaverit, $AuTe_2$, Schrifterz, $(AuAg)_2Te_2$, und Blättererz, $(PbAu)_2(TeSSb)_3$ [1]). Spuren von Gold kommen in vielen Kiesen, Glanzen und anderen Erzen vor; es ist auch im Seewasser nachgewiesen worden.

Das gediegene Gold findet sich in Quarzgängen, zusammen mit Eisenkies, Bleiglanz, Blende und anderen Sulfiden, in Chloritschiefer, Talkschiefer, Thonschiefer, weniger häufig in Glimmerschiefer, Hornblendeschiefer, Gneiss, Diorit und Porphyr. Auch Granit führt manchmal Goldadern. Es tritt auf in Schuppen, Blättern, draht- und baumförmigen Gebilden oder in Körnern, welche mehr oder weniger krystallinisch sind. Sehr schön ausgebildete Krystalle sind in Californien vorgekommen und befinden sich noch im Besitze des Staates, der sie 1893 in dem Californischen Staatsgebäude zu Chicago neben anderen Kostbarkeiten ausstellte. Manchmal ist es so fein vertheilt, dass es nicht sichtbar ist, es sich aber doch lohnt, es auszuziehen. Das Vorkommen des Goldes ist aber nicht auf obige Gesteine beschränkt, sondern es kommt auch in neueren Schichten bis zur Kreideformation vor.

Der durch Verwitterung der goldführenden Felsen entstandene Schutt, Sand, Kies oder Lehm bildet ebenfalls eine wichtige Fundstätte für Gold; in Californien haben diese goldführenden Alluvialschichten stellenweise eine Mächtigkeit von 24 bis 76 m erreicht und im Durchschnitt betrug sie etwa 36 m.

[1]) Diese Formel ist noch nicht endgültig festgestellt.

Obgleich das Gold in der Natur sehr verbreitet ist, so findet es sich doch nur an gewissen Orten angehäuft. In Europa sind Ungarn und Siebenbürgen die goldreichsten Länder, und früher lieferten dieselben einen beträchtlichen Theil des Handelsgoldes; die Ausbeute hat aber in der letzten Zeit abgenommen. Gold findet sich noch in den Alpen; der seit den Zeiten der Römer dort betriebene Bergbau ist jetzt entweder ganz aufgegeben oder nur unbedeutend, wie bei Zell im Zillerthale, bei Gastein u. s. w. Nur auf italienischem Gebiete bei Pestarena im Macugathale, wo eine ursprünglich deutsche Bevölkerung sich erhalten hat, ist er etwas bedeutender. Alle von den Alpen kommenden Flüsse führen Gold, und der Sand des Oberrheins ist seit Jahrhunderten auf Gold gewaschen worden, obgleich er höchstens 56 Thle. Gold in 100 Millionen Thln. enthält. Gold findet sich auch in Nordwales, in Wicklow in Irland und an verschiedenen Orten in Schottland, in Spanien, wo die Römer schon Bergbau darauf trieben, und an anderen Orten Europas.

In Asien kommt Gold hauptsächlich auf der östlichen Seite des Ural und in anderen Theilen Sibiriens vor; aber auch in fast allen anderen Theilen dieses Continentes und namentlich in Ostindien findet sich Gold. Auch Afrika ist goldreich; das von dort eingeführte Metall kommt als Staub und Körner zu uns und ist daher Waschgold. Es findet sich in Abessinien und in vielen Theilen des Inneren, von wo es früher hauptsächlich nach der Goldküste geschafft wurde und, nebst dem von Ungarn und Brasilien, eine Hauptquelle für das Metall war. Neuerdings hat man auch reiche Goldlager in Transvaal entdeckt, deren Ausbeute heute die bedeutendste aller Goldbezirke zu werden scheint.

In den Vereinigten Staaten hat man von den zwanziger Jahren an in Süd- und Nordcarolina, Virginia und Georgia auf Gold gebaut; die goldführende Region ist aber nicht auf diese Staaten beschränkt, sondern erstreckt sich nördlich bis nach Canada.

Seit 1848 waren Goldlager entdeckt worden, deren Reichthum den aller früher bekannten zusammengenommen weit übertroffen hat. Die erste Entdeckung wurde in Californien gemacht, als Colonel Sutter eine Sägemühle errichtete[1]); das Wasser, welches dieselbe trieb, enthielt Goldkörnchen; man versuchte, dieses geheim zu halten, aber es wurde bald in San Francisco bekannt, und die paar hundert Einwohner, welche es damals enthielt, eilten alle nach dem Golddistricte, der sich bald mit Einwanderern von allen Weltgegenden füllte. Die

[1]) In Chicago war das erste von James W. Marshall 19. Jan. 1848 zu Colomo Eldorado County gefundene „nugget“ in dem Californischen Staatsgebäude ausgestellt. Ein besonderes Buch: „California Goldbook etc. von Allen und Avery“ belehrte über die Einzelheiten jenes ersten Fundes. (Dürre, Die amerikanische Metallurgie auf der columbischen Weltausstellung in Chicago, 1893; Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure, 1893.)



Gesammtausbeute an Gold in Californien betrug bis 1893 nach amtlichen Ausweisen:

1310 Millionen Dollars oder 5240 Millionen Mark.

Doch ist seitdem die Production erheblich zurückgegangen und betrug 1893 nur 12 Millionen Dollars. Ausser in Californien findet sich Gold im westlichen Amerika von Mexico an bis nach Britisch Columbia, besonders in den Staaten Colorado (7,5 Mill.), Dakota (4 Mill.), Montana (3,5 Mill.), Oregon (1,6 Mill.), Idaho (1,6 Mill.), Alaska und Arizona (je 1 Mill.). Welche Ausbeute manche der Gruben liefern, zeigt folgendes Beispiel.

Zwei nahe bei einander liegende Gruben in der Nähe von Virginia City in Nevada lieferten 1877 folgende Mengen:

	Erz in Tonnen	Werth pro Tonne in Dollars	Werth des gewonnenen Goldes	Werth des gewonnenen Silbers
California-Mine . . .	213683	93	9386745	9538105
Consolidated Virginia-Mine	143200	96	6210518	7523482
	356883		15597263	17061587

Die beiden Gesellschaften zahlten an ihre Actionäre im Jahre 1877 eine Dividende von 22680000 Dollars oder 130635400 Reichsmark.

Ein anderes, sehr goldreiches Land ist Australien, wo mächtige Goldlager in den Gebirgen von Neusüdwales und Victoria vorkommen, welche 1851 von Hargreaves entdeckt wurden, obgleich schon viel früher kleine Mengen des Metalles von Schäfern und Ansiedlern gefunden wurden, welche aber ein Geheimniss daraus machten. 1839 fand dann Graf Strzelecki goldführende Schichten, und eine ähnliche Beobachtung machte der Geologe W. D. Clarke in den Jahren 1841 bis 1843. R. Murchison, welchem Strzelecki nach seiner Rückkehr seine Karten und Sammlungen vorlegte, machte 1844 auf die grosse Aehnlichkeit der geologischen Formation von Neusüdwales mit der des Urals aufmerksam und gab die Meinung ab, dass Gold dort sehr verbreitet sein müsse. Der Gegenstand erregte indessen wenig Aufmerksamkeit, bis Hargreaves, welcher in Californien als Goldgräber gearbeitet hatte, seine Entdeckung machte. Das australische Gold ist verhältnissmässig sehr rein; es sind dort verschiedene grosse Klumpen gefunden worden, der grösste bei Ballarat, welcher 184 Pfund wog und Gold im Werthe von £ 8376, 10 s, 6 d lieferte. Gold findet sich ferner in Queensland, Vandiemensland, Neuseeland und Neucaledonien, neuerdings auch in Westaustralien.

Die Production von Gold wird für Australasien 1892 auf rund 50000 Kilo angegeben, während die Weltproduction etwas über 141000 Kilo betrug, gegenüber nahezu 5000000 Kilo Silber!

Die neuesten und umfassendsten Aufschlüsse gewährt indessen der Transvaalstaat in Südafrika, der, seit wenigen Jahren erschlossen, bereits sehr grosse Mengen Goldes geliefert hat.

Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger Arten gediegenen Goldes:

Fundort:	Barbara (Siebenbürgen)	Katharinenburg (Ural)	Senegal	Bolivia	Californien	Australien	Mitta-Mitta, Australien
Untersucht von:	Rose	Rose	Levol	Forbes	Hunt	Northcote	Ward
Gold . . .	84,80	93,34	94,00	94,73	89,24	99,28	89,57
Silber . .	14,68	6,28	5,85	5,23	10,76	0,44	10,43
Eisen . . .	0,13	0,32	—	0,04	—	0,20	—
Kupfer . .	0,04	0,06	—	—	—	0,07	—
Platin . .	—	—	0,15	—	—	—	—
Wismuth	—	—	—	—	—	0,01	—
	99,65	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Goldgewinnung erfolgt auf verschiedene Weise, je nach der Art des Vorkommens des Goldes und hat im Laufe der Zeit eine fortschreitende Entwickelung erfahren.

Wo es sich, wie früher, vorwiegend um Alluvialbildungen handelt, die goldführend sind, arbeitet man mit einer anderen Methode, als wo anstehende Goldvorkommnisse in Quarzen u. s. w. vorhanden sind.

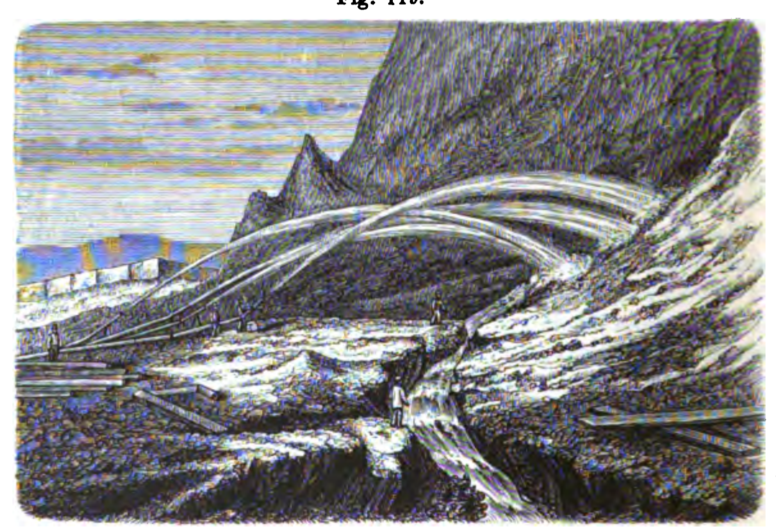
Die Methode zur Verarbeitung jener Trümmerlagerstätten ist ein einfacher Wasch- oder Schlämmprocess, weshalb eine reichliche Menge von fliessendem Wasser ein Haupterforderniss ist. Die Waschapparate sind meist sehr einfach und doch öfters sinnreich und wirksam. Der einfachste von allen ist eine Pfanne von Eisenblech von etwa 0,3 m Durchmesser und 0,12 bis 0,15 m Höhe, deren Rand geneigt ist. In dieselbe wird das als „Schmutz" (*dirt*) bezeichnete goldführende Material gebracht und unter fliessendem Wasser mit den Händen aufgerührt, die grösseren Steine ausgelesen und durch Schütteln, Neigen der Pfannen u. s. w. das schwere Gold von dem leichteren Sande getrennt. Das zurückbleibende Gold ist gewöhnlich mit Magneteisensand gemischt; man trocknet es und bringt es in ein flaches, schaufelförmiges und vorn offenes Gefäss und entfernt den schwarzen Sand durch Daraufblasen unter fortwährendem Schütteln.

Eine andere Waschvorrichtung wird „Wiege" (*Cradle*) genannt, weil sie einer hölzernen Kinderwiege ähnlich sieht; aber für Arbeiten im Grossen wendet man vorzüglich jetzt die Gefluder oder sogenannte „Schleussen" (*Sluice*) an. Dieselben bestehen aus einer Reihe von Holztrögen, deren vordere Enden so verjüngt sind, dass sie in die nächsten passen, und dass man die ganze Vorrichtung einige hundert

bis tausend Fuss lang und mehr oder weniger geneigt zusammenstellen kann. Der Boden ist durch quer gerichtete Holzlatten in längliche, schmale Fächerräume getheilt, in denen sich das Gold u. s. w. ansammelt.

Hierbei, wie auch bei den mit Handgeräthen ausgeführten einfachen Wascharbeiten, setzt man gewöhnlich Quecksilber zu, welches man am oberen Ende tropfenweise zufliessen lässt. Nachdem genügend Wasser durchgeflossen ist, nimmt man die Tröge aus einander und einen Theil der Holzlatten heraus und wäscht den beim Gold und Amalgam bleibenden groben Sand und Kies fort; das Zurückbleibende wird in einem Leinwandsacke ausgepresst, um überschüssiges Quecksilber zu entfernen; der Rückstand wird in eisernen Retorten erhitzt,

Fig. 119.



um das im Amalgam enthaltene Quecksilber wieder zu gewinnen; gewöhnlich aber zieht der einzeln arbeitende Gewinner vor, es einfach und ohne Rücksicht auf Wiedergewinnung durch Erhitzen in einer Eisenpfanne zu entfernen.

In einzelnen Gegenden, wo man viel Wasser zur Verfügung hatte und die goldführenden Schichten in der geeigneten Beschaffenheit und hinreichend mächtig waren, wandte man eine hydraulische Gewinnungsmethode an, welche namentlich in Californien im grossartigen Maassstabe ausgeführt worden ist. Dieselbe, eine Art Raubbau, bestand darin, dass man Wasser, welches in hoch gelegenen Reservoirs gesammelt wurde, aus Schläuchen unter sehr kräftigem Drucke gegen die goldführenden Schichten spritzte und dieselben in grösseren und kleineren Massen wegwusch, dieselben in verschiedener Weise weiter verarbeitete und mit Quecksilber amalgamirte. Fig. 119 illustrirt dieses Verfahren, wie

es in Californien eine Zeit lang betrieben worden ist, aber wegen der Verwüstung der tiefer liegenden Gelände eingestellt werden musste.

Die Goldgewinnung aus Quarzen und anderen anstehenden Vorkommen muss, wie bereits bei den hydraulisch hereingenommenen Lagerstätten geschehen, unter Zuhülfenahme einer weitgehenden Zerkleinerung in verschiedenen Apparaten stattfinden. Man benutzt entweder eine Arrastra, wie beim Silber angeführt wurde, aber viel häufiger noch ein aus Eisen oder Stahl erbautes, rasch und energisch arbeitendes Pochwerk mit anschliessenden Gefludern und anderen Sammelapparaten. Hierbei wird stets mit Quecksilberzusätzen gearbeitet und das Amalgam in dem feinen Schlamme durch verschiedene Apparate zur besseren Ansammlung oder Ausscheidung gebracht. Die nicht amalgamirten Antheile werden schliesslich aufbereitet und concentrirt, um demnächst auf die Goldrückhalte verarbeitet zu werden, die noch in denselben stecken und meist in Schwefelverbindungen eingeschlossen sind.

Ausser diesen Rückständen (*tailings*) verliert das Amalgamverfahren in Pochwerken auch namhafte Antheile (40 Proc. und mehr) des analytisch nachgewiesenen Goldgehaltes in der ablaufenden Trübe, welcher Verlust nur unwesentlich vermindert werden kann. Einen Zusatz von Natrium liess sich H. Wurtz in New-York 1864 patentiren; in Californien und Australien wurde er im Grossen versucht; über seine Nützlichkeit waren die Ansichten getheilt, weshalb er keinen allgemeinen Eingang gefunden hat, obschon er sich besonders vortheilhaft bei Vorhandensein von Schwefelkies zu erweisen schien.

Das Goldamalgam wird nach dem Auspressen in eisernen Retorten erhitzt, das zurückbleibende poröse Gold geschmolzen und in eiserne Formen gegossen.

Aus goldführenden Kiesen und den Rückständen der Amalgamation wird das Gold durch Plattner's Chlorationsprocess gewonnen. In Californien werden die Materialien geröstet, um Schwefel, Arsenik u. s. w. zu entfernen, dann, mit Wasser befeuchtet, in einen Kasten, der einen durchlöcherten, falschen Boden hat und mit einem Deckel lose verschlossen ist, gebracht. Man leitet dann Chlor von unten ein, und wenn dasselbe alle Luft verdrängt hat, lässt man längere Zeit stehen, zieht das Goldchlorid mit Wasser aus und schlägt durch Zusatz von Eisenvitriol das Gold nieder, welches getrocknet und mit Borax geschmolzen wird.

Dieses Chlorationsverfahren ist später vielfach modificirt worden, namentlich von Méars, der das Princip hohen Druckes dabei zuerst zur Anwendung brachte, indem er die Chlorerzeugung in den verschlossenen Apparat verlegte und letzteren beweglich machte. Die Ausziehung des Goldes wurde hierdurch erheblich abgekürzt und das Verfahren ertragsfähiger, doch stellten sich beim Abbrechen des Processes und dem Herauslassen des Chlors grosse Nachtheile für die

Arbeiter heraus, so dass das Verfahren keine grosse Verbreitung erlangte.

Auch die Anwendung von comprimirter Luft, Wasser u. s. w. in Combination mit Chlor, z. B. die Methode von Newbury-Vautin, welche in Australien zuerst angewandt wurde, hatte keinen andauernden Erfolg, obschon die Anwendung, wie im Folgenden angegeben, ganz rationell erschien.

Zu dem gerösteten und mit Wasser gemischten Erze, welches in einem rotirenden Cylinder enthalten ist, fügt man 1 Proc. Chlorkalk und 1 Proc. Schwefelsäure und bläst Luft unter starkem Druck ein, während der Cylinder sich langsam dreht, worauf man mit Wasser unter Druck auswäscht und die Lösung durch eine hohe Lage von Holzkohle filtrirt, welche alles Gold zurückhält, was schon Rumford im Anfange dieses Jahrhunderts beobachtete[1]). Sie sättigt sich nach und nach mit Gold und nimmt eine braune Farbe an, worauf man die Holzkohle verbrennt; das Gold bleibt in der Asche zurück. Während man nach dem alten Verfahren zu seiner Abscheidung 40 bis 90 Stunden brauchte gelingt dies heute in viel kürzerer Zeit.

Auch andere Chlorationsmethoden, z. B. die auf der Wirkung nascirenden Chlorids beruhende Cassel'sche Methode, dann die von Pollock, Munktell u. A. gelangten nicht zu dauernder Anwendung, zum Theil wegen der vielfachen Goldverluste als flüchtiges Goldchlorid, dann auch wegen der Unbequemlichkeiten, die das Chlor selbst verursachte.

Neuer und erfolgreicher ist das Verfahren von Mc Arthur & Forrest, das Gold aus Rückständen sowohl wie aus Goldquarzen etc. durch Cyankaliumlösung auszuziehen, wobei allerdings wiederum bestimmte Formen des Vorkommens sich besser verarbeiten wie andere, so dass die Methode beispielsweise in Transvaal mehr Erfolge bis jetzt erzielt hat als in Amerika.

Die Lösung ist nur sehr schwach (0,25 bis 0,8 Proc.) und die Umsetzung erfolgt nach der Formel:

$$Au + 2\,KCy + H_2O = KAuCy_2 + KHO + H$$

(wenn man Luft ausschliesst) oder:

$$2\,Au + 4\,KCy + H_2O + O = 4\,KAuCy_2 + 2\,KHO.$$

Die Lauge kann mit Zinkspänen, auch mit Aluminium ausgefällt werden, in neuester Zeit wendet man die Elektrolyse an und schlägt das Gold auf Bleikathoden nieder, welche dann einfach abgetrieben werden.

Wie schon erwähnt, enthält gediegenes Gold immer mehr oder weniger Silber, und ebenso ist Silber häufig goldhaltig. Zu der Trennung dieser Metalle wurde früher Salpetersäure angewandt, wie es

---

[1]) Scherer's Journ. Chem. 2, 3.



scheint, zuerst im 15. Jahrhundert in Venedig, um Gold aus spanischem Silber auszuziehen; dieses Verfahren wurde bis zum Anfange dieses Jahrhunderts allgemein benutzt, obgleich schon 1753 Scheffer fand, dass man auch Schwefelsäure dazu verwenden könne: „Die Vitriol- oder Schwefelsäure löset das Silber ebenfalls auf, wenn kein Wasser darunter ist, aber das Gold rühret sie nicht im geringsten an, so dass Silber und Gold sich auch dadurch vollkommen von einander sondern lassen. Aber eine solche Vitriolsäure ist viel kostbarer als die Salpetersäure, und desswegen ist es nicht nützlich, sie zu dieser Absicht zu brauchen, da es andere giebt, die weniger kosten.“ Erst als die Schwefelsäure billiger wurde, konnte sie in die Praxis eingeführt werden, was 1802 von Darcet geschah.

Um durch diese Methode die beiden Metalle zu scheiden, darf die Legirung nicht mehr als 25 Proc. Gold enthalten; ist mehr vorhanden, so schmilzt man sie mit der nöthigen Menge Silber zusammen. Das granulirte Gemisch wird in Eisenkesseln mit concentrirter Schwefelsäure gekocht; dieselben sind mit einem Bleidom bedeckt, aus dem man das Schwefeldioxyd entweder in die Luft oder in eine Schwefelsäurekammer treten lässt. Wenn sich dieses Gas nicht mehr entwickelt, setzt man Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,69 zu, welche durch Concentration der sauren Lösung des Kupfervitriols, die bei einer späteren Operation gewonnen wird, abfällt und lässt das Gold absetzen. Die klare Flüssigkeit wird dann in Bleipfannen, welche die Mutterlauge von Kupfervitriol enthalten, abgelassen und durch Dampfröhren erhitzt, um das sich ausscheidende Silbersulfat in Lösung zu halten. Es setzt sich jetzt noch etwas Gold ab, von dem man die klare Flüssigkeit abzieht und daraus das Silber durch Kupfer fällt. Das gewonnene Goldpulver wird, um es silberfrei zu erhalten, nochmals in Platingefässen mit Schwefelsäure gekocht, gewaschen und mit saurem Natriumsulfat geschmolzen.

Rössler[1]) lässt die schwefelsaure Silberlösung unter Zusatz von etwas Wasser krystallisiren, verrührt die gelben Krystalle mit Wasser und giebt allmälig Eisen zu, so dass alles Silber gefällt wird, das Kupfer aber in Lösung bleibt. Die im Eisen enthaltenen Unreinigkeiten gehen beim Schmelzen in die Schlacke über, und das Silber wird reiner, als das mit Kupfer gefällte. Um das Gold zu reinigen, wird es in Königswasser gelöst und mit Eisenvitriol gefällt und geschmolzen.

Das zum Münzen bestimmte Gold kann auch, namentlich wenn es nicht mehr als 10 Proc. Silber enthält, durch Miller's Process, welcher zuerst in der Münze in Sydney eingeführt wurde und der auch jetzt in London in Gebrauch ist, gereinigt werden. Zu diesem Zweck schmilzt man das Gold in Thontiegeln, welche innen mit einer Borax-

[1]) Liebig's Annalen 180, 240.

glasur versehen sind, und leitet mittelst Thonröhren Chlor hindurch, wobei man Borax zufügt, um das sich bildende Silberchlorid vor Verflüchtigung zu schützen. Das so erhaltene Metall enthält 99,1 bis 99,7 Proc. Gold und der Rest ist hauptsächlich Silber, während das nach anderen Reinigungsmethoden erhaltene häufig etwas silberreicher ist, mit Ausnahme des nach Rössler's Verfahren gewonnenen, das chemisch rein zu sein scheint.

Um silberfreies Gold darzustellen, löst man das Metall in Königswasser, concentrirt, um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und schlägt aus dem Filtrate metallisches Gold durch ein Reductionsmittel nieder. Als solches wendet man gewöhnlich eine Eisenvitriollösung an, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$2\,AuCl_3 + 6\,FeSO_4 = 2\,Au + Fe_2Cl_6 + 2\,Fe_2(SO_4)_3.$$

Giesst man die Goldlösung in die Eisenvitriollösung, so erhält man es feiner vertheilt, als wenn man umgekehrt verfährt, wobei es mehr blätterig und glänzend wird. Die Lösung wird auch gefällt durch Schwefeldioxyd, eine salzsaure Lösung von Arsenoxyd, Antimonoxyd und andere reducirende Oxyde, sowie durch Mercuronitrat, Oxalsäure u. s. w. Versetzt man die concentrirte Goldlösung mit wenig Oxalsäure und viel Kaliumcarbonat, so erhält man eine klare Lösung, aus der sich, wenn man mehr Oxalsäure zusetzt und rasch zum Sieden erhitzt, das Gold als zarter, gelber Schwamm ausscheidet. Um das reducirte Gold in zusammenhängendem Zustande zu erhalten, schmilzt man es unter Zusatz von Borax und Salpeter.

Man hat auch die Elektrolyse bei der Gold- und Silberscheidung eingeführt und fällt das letztere aus, indem man das Gold als Anodenschlamm gewinnt. Die hierzu von B. Möbius erfundenen Einrichtungen, leicht bewegliche Rühr- und Abstossvorrichtungen für Kurzschlüsse etc., sind patentirt und bewähren sich sehr gut.

Das Gold unterscheidet sich von allen anderen einfachen Metallen durch seine glänzend gelbe Farbe; es krystallisirt im regulären System und wird im gediegenen Zustande oft in deutlich ausgebildeten, aber kleinen Krystallen gefunden; so bestand eine Probe Waschgold aus Australien im Werthe von 4000 Dollars oder 23 000 Mark aus Körnern von der Grösse einer sehr grossen Erbse bis feinen Sandes, welche alle mehr oder weniger gut ausgebildete Dodekaëder waren [1]). Auch verschiedene andere Formen und Combinationen des regulären Systems sind an gediegenem Gold aufgefunden worden, welches in Bezug auf Mannigfaltigkeit und Zierlichkeit derselben nur hinter wenigen Mineralien zurücksteht [2]). Die kleinen Kryställchen fügen sich oft zu blattartigen, gezahnten oder haarförmigen Gebilden zusammen. Die letztere Form wird Moosgold genannt; Liversidge [3])

---

[1]) Dana, A System of Mineralogy. Ed. 5th, 8. — [2]) G. vom Rath, Zeitschr. f. Krystall. u. Mineral. 1, 1. — [3]) Ibid. 3, 112.



erhielt sie künstlich, als er untersuchte, ob das in gewissen australischen Arsenkiesen enthaltene Gold deutlich Krystallisation zeige; er erhitzte zu diesem Zweck diese Erze in einer Muffel, um zunächst Schwefel und Arsen zu entfernen, aber nur so hoch, dass weder das Mineral noch das Gold schmelzen konnte. Als er dann die Proben aus der Muffel nahm, fanden sich auf der Oberfläche kleine kugelige Ausblühungen von Gold, welche aus den feinsten Spiessen und Haaren, die oft spiralförmig gekrümmt waren, bestanden. Das aus einer concentrirten Lösung durch Eisenvitriol gefällte Gold bildet sehr kleine Würfel und das durch Oxalsäure niedergeschlagene Octaëder, die gewöhnlich verzerrt sind. Erhitzt man fünfprocentiges Goldamalgam acht Tage auf 80° und behandelt dann mit heisser Salpetersäure, so erhält man Krystallaggregate von 6 mm Länge, welche durch noch anhaftendes Quecksilber matt erscheinen, aber durch gelindes Glühen glänzend werden.

Nach Th. Wilm[1]) erhält man glänzende, nadel- oder säulenförmige, quecksilberhaltige Goldkrystalle von 2 bis 3 mm Länge, wenn man fein vertheiltes, in Wasser suspendirtes Gold mit flüssigem Natriumamalgam unter Erwärmen in Lösung bringt und hierauf concentrirte Salpetersäure hinzufügt. Die nach Entfernung des Quecksilbers zurückbleibenden Krystalle enthalten Gold und Quecksilber in wechselnden Verhältnissen.

Gold ist etwas weicher als Silber und das ductilste Metall, dieses war schon Plinius bekannt: *„nec aliud laxius dilatatur, aut numerosius dividitur, ut pote cujus unciae in septigenas et quinquagenas, pluresque bracteas, quaternum utroque digitorum, spargantur."* Obgleich die Vergleichung römischer Maasse und Gewichte mit den heutigen noch nicht ganz sicher ist, so mögen doch hier einige Angaben mitgetheilt werden, wie die Kunst, das Gold auszudehnen, seit Plinius' Zeit fortgeschritten ist. Mersenne gab 1621 an, dass die Pariser Goldschläger aus einer Unze Gold 1600 Blätter schlügen, welche 105 Quadratfuss bedeckten, und 1860 erwähnt Halley, dass man mit einem Gran Gold einen 98 Fuss langen Draht überziehen könne. Réaumur berichtet 1711, dass man eine Unze Gold zu einer Fläche von 146,5 Quadratfuss aushämmern könne, und nach den neueren Angaben kann man ein Gran zu 5675 Quadratzoll Oberfläche oder 1 dg zu etwa der gleichen Anzahl von Quadratdecimetern ausschlagen; es lässt sich auch zu so feinem Draht ausziehen, dass 200 m nur 1 g wiegen. Ueberzieht man Silber oder Kupfer mit einer ganz dünnen Goldschicht, so behält sie ihren Zusammenhang, selbst wenn man zum feinsten Draht auszieht, und das Gold auf den Lyoner Tressen hat nur eine Dicke von etwa 0,000002 mm.

Das Blattgold hat eine Dicke von etwa 0,0001 mm und lässt Licht

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, 4, 325.



mit grüner oder blauer Farbe durchscheinen, und wenn man Gold in einer verdünnten Flüssigkeit gefällt hat, so dass es suspendirt bleibt, so erscheint es purpurroth und lässt blaues Licht durch.

Eine auf einer Glasplatte niedergeschlagene äusserst dünne Goldschicht lässt, wenn man sie erhitzt hat, rothes Licht durch; reibt man sie aber nach dem Erkalten mit dem Polirstahl, so erscheint sie wieder grün im durchfallenden Lichte, wie Faraday beobachtet hat, welcher die Farbe des Goldrubins der Gegenwart von äusserst fein vertheiltem Gold zuschreibt.

Das Gold hat bei 13° das specif. Gew. 19,265 (Matthiessen); es schmilzt unter beträchtlicher Ausdehnung nach Pouillet bei 1200° und nach Becquerel[1]) bei 1237° zu einer blaugrünen Flüssigkeit. Entgegen der früheren Annahme, dass das Gold sich erst bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt, hat T. Rose[2]) gefunden, dass die Verflüchtigung zwischen 1050 und 1300°, also schon unterhalb des Schmelzpunktes, eintritt.

Gold wird bei keiner Temperatur von Sauerstoff oder Wasser angegriffen; Kaliumchlorat oxydirt es nicht beim Schmelzen; aber die Alkalien und ihre Nitrate greifen es an.

Es löst sich nicht in Säuren, ausser Selensäure (Mitscherlich), leicht aber in Königswasser und anderen sauren Flüssigkeiten, in denen sich Chlor entwickelt. Gold ist auch in Cyankalium löslich, indessen nur bei Gegenwart von Sauerstoff. Der Lösungsvorgang lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

$$2\,Au + 8\,KCN + O_2 + 2\,H_2O = 4\,AuCN\,.\,KCN + 4\,KOH$$ [3]).

(224) Goldpurpur, *Purpura mineralis Casii*. Dieser Körper, welcher schon früher erwähnt worden ist, da er zur Darstellung des echten Rubinglases dient, wurde von Andreas Cassius entdeckt, welcher aber nichts darüber erwähnt; wohl aber sein gleichnamiger Sohn 1685 in einer Schrift: *De extremo illo et perfectissimo naturae opificio ac principe terrenorum sidere, Auro, et admiranda ejus natura — — cogitata, experimentis illustrata*; aber schon im Jahre zuvor erwähnt der hessische Bergbeamte Orschall in seinem Tractat: „*Sol sine vesta* oder dreissig *Experimenta* dem Gold seinen Purpur auszuziehen“, dass er von Cassius gelernt habe, das Gold mit dem Zinn niederzuschlagen.

Seit dieser Zeit ist wiederholt über dieses Präparat gearbeitet worden, ohne seine chemische Natur völlig aufzuklären. Ueber seine Darstellung sind verschiedene Vorschriften gegeben worden, welche alle darauf hinauslaufen, eine Goldchloridlösung mit einem Gemisch von Zinnchlorid und Zinntetrachlorid zu fällen. Der Niederschlag ist je

[1]) Compt. rend. 57, 855. — [2]) Chem. News 67, 189. — [3]) R. C. Maclaurien (Chem. News 67, 191).

nach der Art der Darstellung dunkelpurpurroth bis rothbraun gefärbt und giebt beim Trocknen ein braunes Pulver. Den schönsten Purpur erhält man nach Fuchs, wenn man zu einer Lösung von Ferrichlorid Zinndichlorid setzt, bis die gelbe Farbe in Blassgrün übergegangen ist, und mit diesem Gemisch die Goldlösung fällt. Der Niederschlag enthält Zinndioxyd in wechselnden Verhältnissen, und Einige haben angenommen, er sei ein Goldstannat, wogegen aber spricht, dass er nach dem Trocknen beim Reiben Metallglanz annimmt und beim Erhitzen keinen Sauerstoff entwickelt, weshalb Andere ihn als eine innige Mischung von Zinnoxyd und fein vertheiltem Gold betrachten, wogegen einzuwenden ist, dass das frisch gefällte, noch feuchte Präparat sich in Ammoniak löst; dem Licht ausgesetzt, fällt aus dieser Lösung Gold nieder und Ammoniakstannat bleibt in Lösung [1]).

Zur Darstellung der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs verfährt man nach E. A. Schneider [2]) folgendermaassen. Man behandelt die nach der Müller'schen Methode [3]) dargestellte Legirung von Gold, Zinn und Silber mit concentrirter Salpetersäure, wäscht das resultirende Pulver aus, löst dasselbe in Ammoniak und dialysirt die erhaltene rubinrothe Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Die Lösung, welche sehr beständig ist, coagulirt auf Zusatz von verdünnten Säuren und einer Anzahl von Salzen.

Untersuchungen von M. Müller haben ergeben, dass Gold viele Körper roth färben kann und dass dieses durch sehr feine Vertheilung des Metalls bedingt ist. Erwärmt man gebrannte Magnesia mit einer Lösung von Goldchlorid, trocknet den gelblich gefärbten Niederschlag und erhitzt ihn zum Glühen, so erhält man einen Purpur, der schöner und feuriger ist als der mit Zinn dargestellte. Noch schöner ist der Aluminiumpurpur, welchen man erhält, indem man eine Lösung von Goldchlorid und Alaun mit Potasche fällt und zum Sieden erhitzt, wobei der Niederschlag sich prachtvoll scharlachroth färbt und nach dem Trocknen ein tiefviolettes Pulver bildet. Um den schönsten Zinnpurpur darzustellen, wird eine verdünnte Lösung von Stannichlorid mit Potasche alkalisch gemacht, worauf man Goldchlorid und Traubenzucker zusetzt und erwärmt, bis der brillanteste Farbenton aufgetreten ist.

Tränkt man weisses Seidenzeug mit einer verdünnten Goldlösung und bringt es dann in eine erwärmte Lösung von Traubenzucker und etwas Potasche, so färbt es sich intensiv roth [4]).

Vergoldung.

(225) Die Kunst der Vergoldung wird schon von Moses erwähnt, und Plinius berichtet über das Vergolden von Holz und Marmor durch Goldblättchen und das der Metalle vermittelst Quecksilbers.

---

[1]) J. C. Fischer, Dingl. polyt. Journ. 182, 39. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 80. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 30, 256. — [4]) Ibid. [2] 30, 252.

Goldblatt erhält man aus Goldblech, welches mit einem Hammer erst zwischen Pergament und dann zwischen dem aus dem Blinddarm des Rindes dargestellten Goldschlägerhäutchen ausgeschlagen wird. Der dabei erhaltene Abfall dient zur Darstellung des Muschel- oder Malergoldes.

Um Metalle zu vergolden, bedient man sich verschiedener Methoden. Bei der nassen Vergoldung taucht man die wohl gereinigten Gegenstände in eine kochende Lösung von Goldchlorid und Natriumcarbonat, oder schlägt das Gold elektrolytisch, aus dem Cyankalium Doppelsalz nieder. Bei der Feuervergoldung reibt man ein Goldamalgam auf die Oberfläche ein, vertreibt das Quecksilber durch Glühen und polirt entweder das niedergeschlagene Gold oder mattirt es, indem man es mit einem geschmolzenen Gemisch von Kochsalz, Salpeter und Alaun erhitzt, wobei etwas Chlor frei wird, welches das Gold ätzt. Diese älteren Methoden sind jetzt fast vollständig durch die galvanische Vergoldung verdrängt worden, wozu man eine Lösung von Goldchlorid und Kaliumcyanid verwendet und als positiven Pol eine Goldplatte nimmt. Die Farbe des Goldes kann man modificiren, indem man zu der Vergoldungsflüssigkeit Salze von Silber oder Kupfer, sowie beider, zusetzt, indem sich dann Legirungen bilden.

Legirungen des Goldes.

(226) Reines Gold ist sehr weich und nutzt sich beim Gebrauch rasch ab; man legirt daher das für Münzen und Schmucksachen bestimmte mit Kupfer, Silber oder beiden zusammen, wodurch seine Härte zunimmt.

Kupfer macht das Gold röthlich und leichter schmelzbar; diese Legirung heisst die rothe Karatirung, weil man früher den Feingehalt der Goldlegirungen nach Karat berechnete, wovon 24 auf eine Mark gingen, und angab, wie viel Karat Gold darin enthalten waren. Jetzt aber giebt man den Feingehalt in Tausendsteln an. So sind die deutschen und amerikanischen Goldmünzen, sowie die des lateinischen Münzvereins 21,6karätig oder haben einen Feingehalt von 900; die englischen dagegen sind 22karätig oder ihr Feingehalt ist 916,66. Rothkarätige Schmucksachen überzieht man häufig mit einem dünnen Ueberzug von reinem Gold, indem man sie erhitzt und kurze Zeit in verdünnte Salpetersäure eintaucht.

Die Legirung des Goldes mit Silber heisst weisse Legirung oder grünes Gold, da es eine grünlichgelbe Farbe zeigt, wenn es nicht zu wenig Silber enthält, während es bei mehr gelblichweiss erscheint. Natürlich kommt es als güldisch Silber oder Electrum vor, welches sich öfters in Krystallen des regelmässigen Systems findet. Die gemischte Karatirung enthält Gold, Kupfer und Silber, ist hart und hat, je nach dem Verhältniss ihrer Bestandtheile, eine mehr gelbe, rothe oder weissliche Farbe.

Goldamalgam. Gold verbindet sich leicht mit Quecksilber; Amalgame, welche auf 2 At. Gold 3 bis 16 At. Quecksilber enthalten, krystallisiren in vierseitigen Säulen; ein solches, welches die Formel Au_2Hg_3 hat, kommt in Californien vor, und ein anderes, $(AuAg)_2Hg_5$, findet sich, mit Platin zusammen, als weisse Körner in Columbia.

Gold und Sauerstoff.

Diese Elemente bilden die folgenden beiden Verbindungen:

Goldmonoxyd . . . . . Au_2O,
Goldtrioxyd. . . . . . Au_2O_3.

(227) Goldmonoxyd oder Auroxyd, Au_2O, erhält man durch Zersetzen des entsprechenden Chlorids, AuCl, mit kalter, verdünnter Kalilauge (Berzelius), sowie wenn man eine Lösung von Goldtrichlorid mit dem Kaliumsalz der Essigsäure, Weinsäure oder anderer organischer Säuren und überschüssigem Kali kocht oder eine Lösung von Aurichlorid mit Mercuronitrat fällt [1]):

$$AuCl_3 + Hg_2(NO_3)_2 + H_2O = AuOH + Hg(NO_3)_2 + HgCl_2 + HCl.$$

Wie aber Krüss fand, liefert keine dieser Methoden ein reines Präparat. Man erhält es aber, wenn man eine eiskalte Lösung von Kaliumauribromid mit abgekühlter, wässeriger, schwefliger Säure versetzt, bis sie farblos geworden und nun verdünnte Kalilauge zusetzt, welche Aurihydroxyd, AuOH, als dunkelviolettes Pulver fällt, das so fein vertheilt ist, dass es durchs Filter geht. Erhitzt man aber zum Kochen, so zieht es sich zu Flocken zusammen. Im frisch gefällten Zustande löst es sich in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe und bräunlicher Fluorescenz und scheidet sich beim Kochen wieder aus; die Lösung giebt ein charakteristisches Absorptionsspectrum mit einem breiten Streifen im Grün.

Trocknet man das Hydroxyd über Phosphorpentoxyd, so färbt es sich grauviolett, erhitzt man es, so giebt es Wasser ab, fängt bei 205 bis 210° an, Sauerstoff zu entwickeln und zersetzt sich bei etwa 250° vollständig in Gold und Sauerstoff [2]). Mit verdünnter Salzsäure zerfällt es, namentlich schnell beim Kochen, in Gold und Trichlorid. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken nicht auf das Oxyd ein; dagegen wird es leicht von Königswasser gelöst. Trotz dieses indifferenten Verhaltens gegen Säuren ist es doch eine schwache Base, von deren Salzen jedoch nur das Chlorid, Bromid, Jodid und einige eigenthümliche Doppelsalze bekannt sind.

---

[1]) Figuier, Ann. Chim. Phys. [3] 11, 336. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 237, 274.

Goldtrioxyd oder Aurioxyd, Au_2O_3. Was von früheren Chemikern als Goldkalk bezeichnet wurde, war meistens nur fein vertheiltes Gold; erst Bergman behauptete, dass der durch ein Alkali in einer Goldlösung entstehende Niederschlag dephlogistisirtes Gold sei; besser wurde dann dieses Oxyd 1806 von Proust und 1811 von Oberkampf untersucht.

Goldtrihydroxyd oder Aurihydroxyd, $Au(OH)_3$, erhält man durch Erhitzen einer Lösung von Goldtrichlorid mit überschüssiger Magnesia und Behandeln des Niederschlages mit Salpetersäure (Pelletier); oder man versetzt die Goldlösung mit Kalilauge, bis der anfänglich gebildete Niederschlag sich wieder gelöst hat, kocht, bis die dunkelbraune Lösung hellgelb geworden ist, setzt einen kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzu und wäscht. Das so erhaltene Hydroxyd enthält noch etwas Kali, weshalb man es in concentrirter Salpetersäure löst, durch Wasser wieder fällt und im Vacuum trocknet. Nach Thomsen erhält man es, wenn man eine verdünnte Lösung des Trichlorids mit Natronlauge erwärmt und die braune Lösung mit Glaubersalz fällt, wobei es als ein dem Ferrihydroxyd ähnlicher Niederschlag erhalten wird. Am besten aber gewinnt man es, wenn man eine verdünnte, kochende Lösung von reinem Aurichlorid mit fein gepulverter Magnesia alba versetzt, den Niederschlag wiederholt mit schwacher Salpetersäure behandelt und zuletzt damit erhitzt. Ueber Phosphorpentoxyd aufbewahrt, geht es in ein kastanienbraunes Pulver von Aurylhydroxyd, $AuO(OH)$, über, welches sich bei 140 bis 150° in Aurioxyd verwandelt. Erhitzt man es auf 150 bis 170°, so bildet sich ein ockerbraunes Pulver von Auroaurioxyd, Au_2O_4, welches bei höherer Temperatur in Gold und Sauerstoff zerfällt (Krüss).

Erwärmt man das Hydroxyd mit alkoholischem Kali, so wird es zu sehr zarten, glänzenden Goldschuppen reducirt, welche sich für Miniaturmalerei eignen. Es ist eine schwache Base, die sich wenig in concentrirter Schwefelsäure, reichlicher in Salpetersäure löst und aus diesen Lösungen durch Wasser wieder vollständig abgeschieden wird. Mit Salzsäure und Bromwasserstoff bildet es die betreffenden Haloïdsalze.

Goldtrioxyd ist auch ein säurenbildendes Oxyd, dessen Salze Aurate genannt werden.

Aurosalze.

(228) Aurochlorid oder Goldmonochlorid, $AuCl$, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen des Trichlorids auf 185° [1]), am besten im Chlorstrom, als zeisiggrünes oder gelbliches Pulver, welches von Wasser in das Trichlorid und Gold zerlegt wird.

[1]) J. Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 337.



Erhitzt man es mit Phosphortrichlorid auf 120°, so scheiden sich beim Erkalten farblose, schiefe Prismen von $AuPCl_4$ aus, die von Wasser unter Abscheidung des Metalls zersetzt werden [1]).

Aurobromid, AuBr, entsteht beim Erhitzen des Auribromwasserstoffs, $AuBr_4H$, auf 115° als graugelbes, talkähnliches Pulver. Es ist unlöslich in Wasser; Bromwasserstoff zersetzt es in Gold und die Verbindung, aus der es entstanden.

Aurojodid, AuJ, bildet sich, wenn man Jodwasserstoffsäure auf Goldchlorid einwirken lässt:

$$Au_2O_3 + 6\,HJ = 2\,AuJ + 3\,H_2O + 2\,J_2.$$

Es ensteht auch, wenn man das Trichlorid durch die Lösung eines Jodids fällt. Kocht man Goldpulver mit Jodwasserstoff und etwas Salpetersäure und lässt das Filtrat in Jodwasserstoffsäure einfliessen, so erhält man ein citronengelbes Krystallpulver. Es ist ein unbeständiger Körper, der sich beim Aufbewahren grünlich färbt und die Wandungen der Flasche vergoldet; die Zersetzung findet rascher beim Erwärmen statt und bei 120° zerfällt es vollständig. Wässerige Säuren zersetzen es erst beim Erhitzen.

Natriumaurosulfit, $3\,Na_2SO_3 + Au_2SO_3 + 3\,H_2O$, bildet sich, wenn man saures Natriumsulfit zu einer fast siedenden alkalischen Lösung von Natriumaurat setzt, oder diese Lösung bei 50° mit Schwefeldioxyd sättigt. Fällt man durch vorsichtigen Zusatz von Baryumchlorid die Schwefelsäure und schweflige Säure aus, so erhält man durch weiteren Zusatz das entsprechende Baryumsalz, welches ein purpurrother Niederschlag ist, der bei Luftabschluss rasch gewaschen und dann durch eine nicht ganz hinreichende Lösung von Natriumcarbonat zersetzt wird. Aus der noch schwach röthlich gefärbten Lösung fällt man durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol das noch vorhandene Baryumsalz aus und setzt dann mehr Alkohol zu, wodurch das Natriumsalz als orangerother Niederschlag erhalten wird. Es ist sehr leicht oxydirbar; aber bei Gegenwart von freiem Schwefeldioxyd kann seine Lösung selbst zum Kochen erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Fällt man es mit Alkohol aus dieser Lösung, so erhält man einen purpurrothen Niederschlag, welcher im reflectirten Lichte gelb oder zuweilen schön grün erscheint. Lässt man die Lösung tropfenweise verdunsten, so scheiden sich zuerst mikroskopische Krystallblättchen ab, welche allmälig in purpurrothe Nadeln übergehen. Säuren fällen aus der Lösung Gold, welches oft die Gefässwandungen mit einem glänzenden Spiegel überzieht.

Ammoniumauroammoniumsulfit, $(NH_4)_2SO_3 + 3\,(NH_3Au)_2SO_3 + 3\,H_2O$, erhält man durch Eintropfen einer neutralen Goldchlorid-

[1]) Lindet, Compt. rend. 98, 1382.



lösung in eine erwärmte Lösung von Ammoniumsulfit in concentrirtem Ammoniak. Es bildet flache, sechsseitige, seideglänzende, schneeweisse Tafeln. Kocht man die Lösung oder setzt eine Säure hinzu, so scheidet sich Gold ab. Die Mutterlauge des Salzes enthält Ammoniumaurosulfit, welches auch wie das Natriumsalz erhalten werden kann und demselben gleicht.

Natriumaurothiosulfat, $3 Na_2S_2O_3 + Au_2S_2O_3 + 4 H_2O$, stellt man dar durch sehr allmäligen Zusatz einer neutralen zweiprocentigen Goldchloridlösung zu einer Lösung, welche die dreifache Menge Natriumthiosulfat enthält. Nach jedem Zusatz muss man warten, bis die zuerst roth gewordene Flüssigkeit sich wieder entfärbt hat. Man fällt dann mit starkem Alkohol aus und entfernt das vorhandene Kochsalz und Natriumtetrathionat durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Das Salz entsteht nach der Gleichung:

$$8 Na_2S_2O_3 + 2 AuCl_3 =$$
$$3 Na_2S_2O_3 + Au_2S_2O_3 + 2 Na_2S_4O_6 + 6 NaCl.$$

Es krystallisirt in farblosen Nadeln, welche süss schmecken; seine Lösung wird weder durch Eisenvitriol oder Oxalsäure, noch durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Setzt man zu seiner Lösung Baryumchlorid und dann Alkohol, so erhält man einen Niederschlag des entsprechenden Baryumsalzes, welcher, mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt, eine Lösung von saurem Aurothiosulfat, $3 H_2S_2O_3 + Au_2S_2O_3$, liefert, welches im wasserfreien Zustande nicht bekannt ist, sich aber zu einem sauren, an der Luft unveränderlichen Syrup eindampfen lässt.

Da diese Verbindungen weder das Verhalten der Aurosalze noch das der Thiosulfate zeigen, so muss man annehmen, dass sie ein zusammengesetztes Radical enthalten, dessen Wasserstoffverbindung das saure Salz ist; man kann dieselben daher auch durch folgende Formeln ausdrücken:

Aurotetrathionsäure . . . . . $H_3S_4O_6Au$,
Natriumaurotetrathionat . . . $Na_3S_2O_4Au + 2 H_2O$.

(229) Aurocyanid, AuCN, erhält man auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung seines Kaliumdoppelsalzes, Eindampfen auf dem Wasserbade und Waschen des Rückstandes bei Abschluss des Tageslichtes als schön gelbes, in den Regenbogenfarben spielendes Pulver, das aus mikroskopischen, hexagonalen Tafeln besteht, in Wasser unlöslich und im trockenen Zustande am Lichte unveränderlich ist. Es wird von einfachen Säuren nicht angegriffen, löst sich aber leicht in Königswasser, sowie in Ammoniak, Ammoniumsulfid und Natriumthiosulfat.

Kaliumaurocyanid, $KAu(CN)_2$. Diese Verbindung, welche bei der galvanischen Vergoldung angewandt wird, erhält man am besten

auf folgende Weise. Man löst 7 Thle. Gold in Königswasser, fällt mit Ammoniak, wäscht das Knallgold gut aus und bringt es in eine kochende Löung von 6 Thln. reinem Kaliumcyanid. Man filtrirt und lässt erkalten, worauf sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, das Salz in farblosen, perlglänzenden, rhombischen Pyramiden ausscheidet, welche salzig, zugleich etwas süsslich und metallisch schmecken, sich in 7 Thln. kalten und etwas weniger als der Hälfte ihres Gewichts kochenden Wassers lösen. Die Mutterlauge dieses Salzes enthält Kaliumchlorid und Kaliumcarbonat, die aus den angewandten Materialien stammen, und liefert beim Eindampfen unreine Krystalle; man zersetzt sie daher mit Salzsäure, wie oben angegeben, und löst das erhaltene Aurocyanid wieder in Kaliumcyanidlösung auf.

Kaliumaurocyanid entsteht auch, wenn man fein vertheiltes Gold mit einer Lösung von Kaliumcyanid bei Luftzutritt kocht[1]):

$$2\,Au + 4\,KCN + O + H_2O = 2\,AuK(CN)_2 + 2\,KOH.$$

Ammoniumaurocyanid, $NH_4Au(CN)_2$, erhält man durch Mischen der Lösung des vorigen Salzes mit einer Lösung von Ammoniumsulfat und Zusatz von Alkohol, der die Sulfate fällt. Die Lösung giebt beim Abdampfen farblose Krystalle, die unangenehm metallisch schmecken und leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

Aurothiocyanat ist nur in Verbindung mit anderen Thiocyanaten bekannt. Das Kaliumsalz, $AuSCN + KSCN$, erhält man unter Entweichen von Thiocyansäure, wenn man eine neutrale Goldlösung zu einer heissen Lösung von Kaliumthiocyanat giesst. Es krystallisirt in gelben, stumpfen Prismen: setzt man Salzsäure zu seiner Lösung, so scheiden sich kupferrothe Nadeln aus, und Silbernitrat fällt weisses Silbergoldthiocyanat, $AuSCN + AgSCN$. Ammoniak giebt ebenfalls einen weissen, aus Auroammoniumthiocyanat, $(AuNH_3)SCN$, bestehenden Niederschlag.

Aurisalze.

(230) Aurichlorid oder Goldtrichlorid, $AuCl_3$. Geber und allen späteren Alchemisten war bekannt, dass Gold sich in Königswasser löst. Dampft man die Lösung ein, so zersetzt sich ein Theil des Chlorids unter Bildung von Aurochlorid (Berzelius). Um die reine wasserfreie Verbindung darzustellen, verfährt man nach Thomsen am besten auf die Art, dass man Chlor auf Goldpulver einwirken lässt, wobei das Auroaurichlorid, Au_2Cl_4, entsteht, welches ein dunkelrother, harter, leicht zerreiblicher und hygroskopischer Körper ist, der von wenig Wasser zunächst in Trichlorid und Monochlorid zerlegt wird; beim gelinden Erwärmen zerfällt dann letzteres wie oben

[1]) Elsner, Journ. f. prakt. Chem. 37, 333.



angegeben[1]). Man filtrirt vom Gold ab, verdampft vorsichtig und erhitzt schliesslich auf 150°, wobei das wasserfreie Chlorid als dunkelbraune, krystallinische Masse zurückbleibt. Das wasserfreie Chlorid entsteht auch beim Erhitzen von Blattgold in Chlor und sublimirt nach Debray in röthlichen Krystallen[2]). Krüss dagegen fand, dass bei 140 bis 150° sich nur wenig Sublimat bildet und ein Gemisch von Aurochlorid und Aurichlorid entsteht. Bei 180 bis 190° sublimirt wieder etwas Trichlorid, aber trotz des fortwährenden Einleitens von Chlor geht der Rückstand in Aurochlorid über, und bei 300°, wo wieder sich etwas Trichlorid verflüchtigt, scheidet sich unter heftiger Chlorentwickelung metallisches Gold aus. Beim allmäligen Erkalten treten die umgekehrten Eigenschaften ein; aber obgleich diese Versuche hundertmalig wiederholt wurden, konnten nur 0,12 g des nadelförmigen Sublimats erhalten werden[3]). Spätere Versuche von Petersen[4]), welche die Thomsen'schen Versuche zu bestätigen schienen, veranlassten Krüss und Schmidt[5]), nochmals die Ergebnisse genannter Chemiker zu prüfen, welche Untersuchungen ergaben, dass auf analytisch chemischem Wege der sichere Nachweis der Existenz von Au_2Cl_4 (und Au_2Br_4) nicht geführt werden kann. Ob die von Thomsen und Petersen ausgeführten thermochemischen Versuche die Existenz bestätigen, steht dahin.

Dampft man die braunrothe, wässerige Lösung des Trichlorids ein, bis eine Krystallhaut sich bildet, so erhält man beim Erkalten dunkel orangefarbene, spröde Krystalle von $AuCl_3 + 2H_2O$, welche an feuchter Luft zerfliessen und in trockener verwittern[6]).

Wasserstoffaurichlorid, $HAuCl_4$. Setzt man zu einer Lösung des neutralen Chlorids Salzsäure, so wird sie gelb; dieselbe Lösung erhält man durch Lösen von Gold in Königswasser, das viel überschüssige Salzsäure enthält. Beim Eindampfen und Stehenlassen, am besten über Aetzkalk, erhält man lange, gelbe Säulen von $HAuCl_4 + 3H_2O$, welche an der Luft zerfliessen. Die Lösung schmeckt sehr herbe und bitter, ist giftig und färbt am Licht die Haut, Nägel, Elfenbein u. s. w. purpurroth, was Boyle 1663 als wenig bekannte Sache mittheilt.

Wie mit Chlorwasserstoff, so verbindet sich das Goldchlorid auch mit vielen Chloriden zu löslichen Verbindungen, weshalb man auch die Salzsäureverbindung als eine eigenthümliche Säure ansehen und Aurichlorwasserstoff nennen kann.

Mit Phosphorpentachlorid bildet es die Verbindung $AuCl_3 + PCl_5$, die in gelben Nadeln krystallisirt (Lindet).

---

[1]) Loc. cit. u. Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 105. — [2]) Compt. rend. 69, 985. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 238, 249; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2634. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 46, 328. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 421. — [6]) Ueber ein Chloraurat des Silbers ($AuCl_4 . Ag$) vergleiche F. Herrmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, S. 27.



Kaliumaurichlorid, $KAuCl_4$. Lässt man eine stark saure Lösung von Goldchlorid, zu der man die berechnete Menge von Kaliumchlorid gesetzt hat, bei gelinder Wärme verdampfen, so erhält man monokline, hellgelbe, nadelförmige Krystalle von $2KAuCl_4 + H_2O$; aus einer neutralen oder schwach sauren Lösung krystallisiren dagegen grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln von $KAuCl_4 + 2H_2O$, welche an der Luft rasch verwittern. Beim Erhitzen schmelzen sie unter Chlorverlust zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten gelb wird und aus $KAuCl_2$ besteht; Wasser zersetzt sie in Gold, Kaliumchlorid und Kaliumaurichlorid.

A. Laines[1]) erhielt das wasserfreie Doppelsalz, indem er die Lösung von Gold in Königswasser mit der entsprechenden Menge von Chlorkalium, in wenig Wasser gelöst, versetzte und nach vorheriger Concentration, über Kalk oder Schwefelsäure, krystallisiren liess. Die Krystalle sind luftbeständig und können ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden.

Natriumaurichlorid, $NaAuCl_4 + 2H_2O$, erhält man, durch Auflösen von Kochsalz in Goldchloridlösung und Concentriren, in gelbrothen, rhombischen Tafeln oder Säulen, welche luftbeständig sind.

Ammoniumaurichlorid, NH_4AuCl_4, scheint schon von Basilius Valentinus dargestellt worden zu sein, welcher, als er in salmiakhaltigem Königswasser Gold löste und abkühlte, Krystalle bekam, die er als den wahren Vitriol des Goldes betrachtete.

Aus der neutralen Lösung erhält man grosse, hellgelbe, rhombische Tafeln von $2(NH_4AuCl_4) + 5H_2O$, die ziemlich luftbeständig sind; aus saurer Lösung dagegen krystallisirt das Salz $4(NH_4AuCl_4) + 5H_2O$ in monoklinen, zu treppenförmigen Platten vereinigten Täfelchen. Beide Salze werden bei 100° wasserfrei.

Die Chloride der Calcium- und Magnesiumgruppe, sowie die des Mangans, Nickels, Kobalts, Xanthokobalts und Thalliums bilden ebenfalls krystallisirte Aurichloride.

(231) Auribromid oder Goldtribromid, $AuBr_3$. Fein vertheiltes Gold löst sich langsam in Bromwasser (Balard). Um die wasserfreie Verbindung darzustellen, lässt man Brom auf Goldpulver einwirken, wobei die schwarze Verbindung Au_2Br_4 entsteht (deren Existenz Krüss bestreitet, vergl. Aurichlorid), aus der wasserfreier Aether Tribromid auszieht, welches nach dem Verdunsten bei niedriger Temperatur als schwarze, krystallinische Kruste zurückbleibt, die sich langsam in Wasser löst; die concentrirte Lösung ist dickflüssig, fast schwarz und schäumt beim Schütteln (Thomsen). Erhitzt man Aurophosphorbromid mit Brom, so entsteht die Verbindung $AuBr_3 + PBr_3$, welche dunkelrothe Krystalle bildet (Lindet).

[1]) Monatshefte f. Chemie 1890, 11, 220.



Wasserstoffauribromid, $HAuBr_4 + 5 H_2O$, bildet sich, wenn man Brom auf Goldpulver einwirken lässt und, wenn die Reaction vorüber ist, erst eine dem Gold gleiche Menge Bromwasserstoff vom specif. Gew. 1,38 und dann so viel Brom zusetzt, dass das Gold sich völlig löst. Es krystallisirt in dunkel zinnoberrothen, flachen, spröden Nadeln (Thomsen).

Kaliumauribromid, $KAuBr_4$, erhält man durch Einwirkung einer wässerigen Lösung von Brom und Kaliumbromid auf fein vertheiltes Gold. Es krystallisirt in dunkelrothen, monosymmetrischen Prismen, welche nur schwach hygroskopisch sind (Krüss).

Aurijodid, AuJ_3. Wenn man eine neutrale Goldchloridlösung zu einer Lösung von Kaliumjodid setzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und giebt einen grünen Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder löst, indem sich lösliches Kaliumaurijodid bildet. Setzt man aber mehr Goldlösung zu, so entsteht, unter Entfärbung der Lösung, ein bleibender Niederschlag, der sich waschen lässt, beim Trocknen aber Jod abgiebt und sich beim Aufbewahren in Aurojodid verwandelt [1]). Mit löslichen Jodiden bildet es sehr dunkel gefärbte Verbindungen.

Wasserstoffaurinitrat, $HAu(NO_3)_4 + 3 H_2O$, entsteht, wenn man Aurihydroxyd mit reiner Salpetersäure erwärmt und die Lösung durch eine Kältemischung abkühlt oder über Natron und Aetzkalk stehen lässt. Es krystallisirt in goldgelben, triklinen Pyramiden und geht beim Erhitzen auf 100° in basisches Aurylnitrat, $2 AuO(NO_3) + AuO(OH) + H_2O$, über, welches sich beim Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure in saures Aurylsulfat, $H(AuO)SO_4$, verwandelt. Dasselbe ist ein krystallinisches, canariengelbes Pulver, das von Wasser in Auritrihydroxyd und Schwefelsäure zerlegt wird. Löst man es in heisser Schwefelsäure und dampft rasch ein, so erhält man gelbe Prismen von Auroaurisulfat, $Au_2(SO_4)_2$, die mit Wasser in Auroaurihydroxyd und Schwefelsäure zerfallen [2]).

Kaliumaurisulfit, $5 K_2SO_3 + Au_2(SO_3)_3 + 5 H_2O$, entsteht, wenn man Kaliumsulfitlösung zu einer Lösung von Kaliumaurat giesst; aus der braunen Flüssigkeit scheidet sich das Salz in schönen gelben Nadeln ab. Es ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht unter Ausscheidung von Gold.

Auricyanid, $Au(CN)_3$, ist für sich nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit Cyanwasserstoff und anderen Cyaniden [3]).

Auricyanwasserstoff, $HAu(CN)_4 + 6 H_2O$, erhält man aus dem Kaliumsalz, das man mit Silbernitrat fällt, den Niederschlag mit

---

[1]) Johnston, Phil. Mag. [3] 9, 266. — [2]) Schottländer, Ann. Chem. Pharm. 217, 312. — [3]) Himly, Ann. Chem. Pharm. 42, 340; Gmelin, Handb. 3, 37.



kaltem Wasser wäscht und ihn in der Kälte mit einer zur vollständigen Zersetzung nicht ganz hinreichenden Menge von Salzäure behandelt. Das Filtrat liefert beim Verdampfen rechteckige Tafeln, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

Kaliumauricyanid, $2KAu(CN)_4 + 3H_2O$, erhält man durch Vermischen heisser concentrirter Lösungen des Chlorids und Kaliumcyanids; es krystallisirt beim Erkalten in grossen, farblosen Tafeln, welche leicht verwittern. Man benutzt es bei der galvanischen Vergoldung.

Ammoniumauricyanid, $NH_4Au(CN)_4 + 2H_2O$, bildet sich beim Auflösen des Hydroxyds in Ammoniumcyanid und krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen in vier- oder sechsseitigen Tafeln, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind.

Aurithiocyanat ist im freien Zustande nicht bekannt; fällt man eine Goldchloridlösung in der Kälte mit Kaliumthiocyanat, so erhält man einen orangefarbigen Niederschlag von $KAu(SCN)_4$, der aus warmem Wasser, unter theilweiser Zersetzung, in feinen Nadeln krystallisirt.

Aurate.

(232) Kaliumaurat, $KAuO_2 + 3H_2O$, erhält man beim Abdampfen einer Lösung von Aurihydroxyd in Aetzkali im Vacuum in kleinen, gelblichen Nadeln, welche leicht in Wasser löslich sind und stark alkalisch reagiren. Es ist sehr unbeständig; seine Lösung vergoldet Kupfer und andere Metalle.

Die anderen Aurate sind wenig untersucht; die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, welche sich zum Theil, wie der des Calciums, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen [1]).

Gold und Schwefel.

(233) Aurosulfid, Au_2S, bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Kaliumaurocyanid, wobei die Flüssigkeit klar bleibt. Setzt man aber Salzsäure zu und erhitzt zum Kochen, so fällt Aurisulfid als stahlgraues Pulver aus, welches sich in reinem Wasser mit brauner Farbe löst. Salzsäure und Salze fällen es wieder. Beim Trocknen wird es braun und unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Kaliumcyanidlösung. Erhitzt man es in Sauerstoff, so tritt Entzündung ein, und es zerfällt momentan in Gold und Schwefeldioxyd, während es sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in Elemente spaltet und sich nur eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff

[1]) Fremy, Ann. Chim. Phys. [3] 31, 480.

bildet[1]). Hieraus erklärt sich, dass Schwefel sich nicht direct mit Gold verbindet. Schmilzt man aber Gold mit den Polysulfiden der Alkalimetalle, so bilden sich Doppelsulfide, von denen nur das des Natriums näher untersucht ist.

Natriumaurosulfid, $NaAuS + 4H_2O$, erhält man durch Erhitzen von Gold mit Natriumsulfid und Schwefel und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, Filtriren der Lösung in einer Stickstoffatmosphäre und Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure in farblosen, monoklinen Säulen, die an der Luft rasch braun werden.

Dass Gold durch Zusammenschmelzen mit Schwefelleber in Lösung gebracht werden kann, scheint schon Glauber bekannt gewesen zu sein; bestimmt erwähnt es Stahl, welcher in seinen „Observationes chymico-physico-medicae" behauptet, Moses habe das güldene Kalb mit Alkali und Schwefel verbrannt und die Lösung der goldhaltigen Schwefelleber den Israeliten zum Trinken gegeben.

Auroaurisulfid, Au_2S_2, bildet sich neben freiem Schwefel und Schwefelsäure, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Aurichlorid leitet. Es ist ein tiefschwarzes Pulver, welches sich in seinen meisten Reactionen dem Aurosulfid ähnlich verhält und sich wie dieses leicht in Kaliumcyanidlösung löst, wodurch man es vom Schwefel trennen kann[2]).

Aurosesquisulfid, As_2S_3. Antony und Lucchesi[3]) erhielten dasselbe durch Ueberleiten von trockenem Schwefelwasserstoffgas über Lithiumchlorid, $AuCl_3 . LiCl$, welches vorher bei 900° getrocknet war. Nach beendeter Umsetzung extrahirt man den Rückstand zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether und trocknet im Stickstoffstrom bei 70°. Das rückständige Sesquisulfid bildet ein amorphes, schwaches Pulver vom specif. Gew. 8,75, welches bei einer Temperatur von 200° in Gold und Schwefel zerfällt. Rauchende Salzsäure, sowie mässig concentrirte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf dasselbe; concentrirte Salpetersäure oxydirt den Schwefel zu Schwefelsäure unter Zurücklassen von metallischem Gold. In Cyankalium ist dasselbe löslich:

$$Au_2S_3 + 6KCN = 2AuK(CN)_2 + 2KCNS + K_2S.$$

Colloidale Sulfide des Goldes erhielt E. A. Schneider[4]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Aurocyanid in Cyankalium, Hinzufügen von Salzsäure bis zum Eintritt einer braunen Trübung und Dialyse der Lösung. Aurichlorid scheidet aus der Lösung metallisches Gold aus:

$$Au_2S_2\,4(AuCl_3) + 8H_2O = Au_6 + 2H_2SO_4 + 12HCl.$$

---

[1]) Hoffmann und Krüss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2369. — [2]) Ibid. 2704. — [3]) Gazz. chim. ital. 20, 601; 21, 209. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2241.



Gold und Stickstoff.

(234) Sesquiauroamin, $NAu_3 + NH_3$, ist ein wasserhaltiges, tiefschwarzes Pulver, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Aurioxyd entsteht und nicht explosiv ist. Es giebt leicht Ammoniak ab und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in das explosive Triauroamin, NAu_3, welches ebenfalls nicht wasserfrei erhalten wurde.

Sesquiaurylamin, $N(AuO)_3 + NH_3$, wird analog aus Auroaurihydroxyd erhalten und ist ein schwarzes, explosives Pulver, das beim Kochen mit Wasser in das ähnliche Triaurylamin, $N(AuO)_3$, übergeht [1]).

Auriimidoamin oder Knallgold, AuN_2H_3. Die Darstellung dieser Verbindung wird zuerst von Basilius Valentinus in seinem „letzten Testament“ mit grosser Genauigkeit beschrieben. Er erhielt es durch Lösen von Gold in „*Aquam Regis* durch *Salarmoniac* gemacht“, Fällen mit *Sal tartari* (Potasche) und Auswaschen mit Wasser; er schreibt dann vor: „Trockne den Goldkalck in der Luft, da keine Sonne hineinscheinet, und ja nicht über dem Feuer, denn so bald dieses Pulver eine sehr geringe Hitze oder Wärme empfindet, zündet sich solches an, und thut merklichen grossen Schaden, denn so würde es flüchtig davongehen, mit grossem Gewalt und Macht, dass ihm kein Mensch würde steuern können.“ Von seinen Eigenschaften erwähnt er unter anderen, dass es seine explodirende Wirkung beim Erhitzen mit Schwefel verliert. Den Namen Knallgold, *aurum fulminans*, legte demselben Beguin 1608 zu; es führte aber auch noch andere Namen und wurde als Medicin benutzt. Angelus Sala erwähnt in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts, dass man kein Knallgold erhalte, wenn man Königswasser anwende, das mit Salzsäure statt mit Salmiak gemacht sei, und Glauber sagt, dass dasjenige, welches man mit flüchtigem Laugensalz darstelle, „*fulminire* viel härter, als wann es durch ein *Oleum Tartari* gethan wäre“.

Trotz dieser Beobachtungen glaubte fast kein Chemiker, dass flüchtiges Laugensalz in seine Zusammensetzung eingehe, und über seine Natur wurden viele irrige Behauptungen aufgestellt [2]); selbst Black glaubte noch 1756, dass die Explosion auf einer plötzlichen Entwickelung fixer Luft beruhe, obgleich der ausgezeichnete Beobachter Kunkel schon die richtige Ansicht angedeutet hatte. In dem 14. Jahre nach seinem Tode, 1716, erschienenen „Laboratorium chymicum“ beschreibt er die Darstellung des Knallgoldes und discutirt die verschiedenen Reactionen. Er fährt dann fort: „Ich habe einsmahlen das Gold mit einem *Oleo tartari praecipitiret*, das *Menstruum* auf die

---

[1]) Raschig, Ann. Chem. Pharm. 235, 341. — [2]) Kopp, Geschichte d. Chem. 4, 210.

Trockne *abdestilliret*, hernach *edulcoriret*, so habe ich zwar einen schönen Gold-Kalk, der ganz braun gewesen, bekommen, solcher hat aber nicht das geringste *fulminiret*, wie ich aber selbigen mit *Spiritu Urinae* etliche mahl *imbibiret*, und ganz gelinde trocknen lassen werden, hat es hefftig geschlagen." Ferner giebt er an, dass, wenn man ihn mit Vitriolöl destillire, sich ein säuerliches *Sal volatile* im Hals sublimire: „Hieraus kannst du sehen, worinnen die Krafft im *Auro fulminante* gesteckt, nemlich im *Sale volatili concentrato.*"

Diese Ansichten wurden von Bergman und Scheele bestätigt, welche das Knallgold als eine Verbindung von Ammoniak und Goldkalk betrachteten. Die Antiphlogistiker nannten es daher *oxide d'or ammoniacal*, und Dumas[1]) untersuchte es dann genauer.

Knallgold erhält man am besten durch Einwirkung von Ammoniak auf Aurihydroxyd als olivengrünes Pulver, welches im trockenen Zustande durch Reiben oder Stoss äusserst heftig explodirt.

Setzt man wenig Ammoniak zu einer Goldchloridlösung, so erhält man einen gelben Niederschlag von Auriimidochlorid, $Au(NH)Cl$, das durch weitere Einwirkung von Ammoniak in Knallgold übergeht (Raschig):

$$Au\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2\,NH_3 = Au\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Gold und Phosphor.

(235) Erhitzt man Gold gelinde in Phosphordampf, so erhält man die Verbindung Au_2P_3 als graue Masse vom specif. Gew. 6,67, welche bei höherer Temperatur allen Phosphor wieder abgiebt. Sie wird von Salzsäure nicht angegriffen; aber Salpetersäure zieht den Phosphor aus und lässt das Gold zurück (Schrötter).

Gold verbindet sich beim Erhitzen mit Arsen, Antimon und Wismuth; schon $^1/_{1920}$ des letzteren ist hinreichend, um Gold spröde zu machen.

Erkennung und Bestimmung des Goldes.

(236) Wenn man eine Goldverbindung auf dem Kohlenstäbchen in der Reductionsflamme erhitzt, so erhält man gelbe Metallkörner, welche sich nur in Königswasser lösen; betupft man mit dieser Lösung Filtrirpapier und setzt dann Zinnchlorid zu, so entsteht eine purpurrothe Färbung. In seinen Lösungen erkennt man Gold leicht, indem man es durch reducirende Mittel fällt, den gewaschenen Niederschlag löst und die Flüssigkeit mit Zinnchloridlösung prüft. Seine Trennung von anderen Metallen wird unter Platin beschrieben werden.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 44, 167.



Das Funkenspectrum des Goldes ist von **Kirchhoff**, **Thalén** und **Huggins** untersucht worden; die hellsten Linien sind 6275, 5961, 5959 und 5830 im Orange und Gelb, und 5230, 4792 im Grün und Blau. Keine Goldverbindung ertheilt der nicht leuchtenden Gasflamme eine Färbung.

Quantitativ bestimmt man es stets als Metall, entweder durch Reduction der schwefelsauren Lösung mit Ferrosulfat oder Oxalsäure oder mit Hülfe des galvanischen Stromes. In letzterem Falle führt man das Gold durch Hinzufügen von Cyankalium in das Cyandoppelsalz über [1]). Um den Werth von käuflichem Gold, das für Schmucksachen oder Münzen benutzt werden soll, zu bestimmen, cupellirt man ein bestimmtes Gewicht mit Blei unter Zusatz von so viel Silber, dass dessen Menge ungefähr fünfmal die des wahrscheinlich vorhandenen Goldes beträgt. Man erhält so eine Silbergoldlegirung, welche man in dünnes Blech ausrollt und eine gewogene Menge in Salpetersäure vom specif. Gew. 1,18 löst, den Rückstand in einen kleinen Tiegel spült und nach dem Waschen so weit erhitzt, dass das Gold nicht schmilzt, welches dann gewogen wird.

Um eine Anzahl von Analysen zugleich ausführen zu können, benutzt man einen Platinapparat, welcher aus einer flachen Schüssel besteht, in welche man ein Gestell bringt, das eine Anzahl kleiner, fingerhutförmiger Gefässe trägt, welche feine Oeffnungen haben und in die man die ausgewogene Legirung bringt; man giebt Salpetersäure in die Schüssel, welche gelinde erhitzt wird, bis alles Silber ausgelöst ist und schwammförmiges Gold zurückbleibt, das nach dem Waschen und Erhitzen gewogen wird.

Bei dem grossen Werthe, welchen Gold hat, ist es natürlich, bei dem Probiren seiner Legirungen alle Fehlerquellen möglichst zu vermeiden oder zu eliminiren. Eine äusserst genaue Wage und grosse Uebung im Wiegen sind natürlich die erste Anforderung. Verluste können entstehen beim Cupelliren, indem die Cupelle etwas Gold aufsaugt oder Gold sich verflüchtigt (S. 357), sowie auch durch Verunreinigungen der Salpetersäure; enthält dieselbe z. B. etwas salpetrige Säure, so löst sie nach **Berzelius** Gold auf. Auf der anderen Seite kann die Menge zu gross gefunden werden, wegen der Schwierigkeit, alles Silber zu entfernen.

Um sichere Resultate zu erhalten, müssen alle Operationen genau unter denselben Bedingungen ausgeführt werden, und zugleich analysirt man zur Controle eine Legirung, deren Goldgehalt sicher bekannt ist.

Die Bank von England lässt jede Goldbarre von verschiedenen wissenschaftlichen Probirern analysiren, und dasselbe geschieht in allen Münzen; die Resultate müssen scharf stimmen, so dass die Unter-

---

[1]) A. **Classen**, Quant. Analyse durch Elektrolyse. 3. Aufl.

schiede nicht mehr als 10 bis 20 Thle. auf 10000 Thle. Gold betragen[1]).

Das Atomgewicht des Goldes wurde nach Berzelius[2]) zuerst dadurch bestimmt, dass er ermittelte, wie viel Quecksilber nöthig ist, um Gold aus seinem Chlorid zu fällen; als Mittel von zwei Versuchen fand er 196,69; später bestimmte er das Verhältniss zwischen Gold und Kaliumchlorid im Kaliumaurichlorid und gelangte so zur Zahl 196,33[3]), während Levol[4]), indem er eine Lösung des reinen Trichlorids durch Schwefeldioxyd reducirte und das Verhältniss zwischen dem gefällten Gold und der gebildeten Schwefelsäure ermittelte, es zu 195,70 bestimmte. Krüss dagegen, welcher in der Lösung von reinem Aurichlorid das Verhältniss zwischen Chlor und Gold feststellte und Kaliumauribromid analysirte, erhielt den Werth 196,64[5]). Letzteres Salz wurde auch von Thorpe und Laurie zur Bestimmung des Atomgewichtes des Goldes benutzt. Durch Erhitzen wurde es in Gold und Kaliumbromid zerlegt und das Verhältniss beider ermittelt. Dann wurde festgestellt, wie viel Silber nöthig war, um alles Brom im erhaltenen Kaliumbromid zu fällen, und schliesslich das Gewicht des erhaltenen Silberbromids bestimmt. Diese mit grosser Sorgfalt ausgeführten Versuche ergaben die Zahl 196,85[6]).

J. W. Mallet[7]) gelangte zu der Zahl 196,762.

Kupfer, Silber und Gold nähern sich in ihren Eigenschaften einerseits dem Zink, Cadmium und Quecksilber und andererseits dem Nickel, Palladium und Platin. Das Kupfer (Atomgewicht rund 63) speciell steht in seinen Eigenschaften zwischen Nickel (Atomgew. abgerundet 59) und Zink (Atomgew. rund 65). Indess hat das Kupfer, sowie das Silber und Gold, manche Eigenschaften mit dem Natrium und den anderen Metallen der I. Gruppe des periodischen Systems gemein, was in den Verbindungen der Form Mx hervortritt. Verschiedene dieser Verbindungen ($NaCl$, $CuCl$, $AgCl$, Ag_2SO_4, Na_2SO_4) sind isomorph. Das Kupferchlorür zeigt, was Unlöslichkeit in Wasser und Verhalten gegen Ammoniak anlangt, grosse Aehnlichkeit mit dem Chlorsilber. Zu den Verbindungen, welche der Form Mx_2 entsprechen, ist das Kupfer, in Bezug auf Isomorphismus und Löslichkeit, dem Zink ähnlich.

Die Stellung der Metalle der Kupfergruppe zu den erwähnten Schwermetallen geht aus folgender Aufstellung hervor:

---

[1]) Jevons, Watts. Dict. Chem. 2, 932. — [2]) Schweigg. Journ. 7, 44. — [3]) Berz. Jahresber. 25, 41. — [4]) Ann. Chim. Phys. [3] 30, 355. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 238, 30 u. 241; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2365. Krüss, Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes. München, 1886. — [6]) Journ. Chem. Soc. 51, 565 und 866. — [7]) Chem. News 59, 243.



Nickel . . .	58,71	Kupfer . .	63,6	Zink . . .	65,1
Palladium .	106,24	Silber . . .	107,66	Cadmium .	111,9
Platin . . .	194,5	Gold . . .	196,64	Quecksilber	199,8

Neben der Aehnlichkeit der Verbindungen der Metalle der Kupfergruppe mit denen der Alkalimetalle treten, was Verhalten der letzteren gegen Sauerstoff bei höherer Temperatur, ferner Verhalten der Oxyde und der Sulfide gegen Lösungsmittel anlangt, bedeutende Unterschiede zu Tage. Dieser Unterschied tritt auch bei den Oxyden gegenüber Reductionsmitteln hervor. In den Alkalimetallen mit dem geringen specifischen Gewicht sind die Entfernungen der einzelnen Molekeln bedeutend grösser, als bei den specifisch sehr schweren Metallen der Kupfergruppe; die ersteren sind demnach schwerer reducirbar.

Gruppe der Erdmetalle.

Aluminium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Ytterbium, Didym, Samarium, Holmium, Thulium.

Aluminium*).

Al = 27,0.

(237) Der Name dieses Metalles ist von *alumen*, Alaun, abgeleitet; mit diesem Worte, sowie dem gleichbedeutenden στυπτηρία, wurden zuerst verschiedenartige Körper bezeichnet, denen ein styptischer Geschmack gemeinsam ist. Doch unterliegt es keinem Zweifel, dass der eigentliche Alaun darin eingeschlossen war, welches Salz Geber und die späteren Alchemisten gut kannten und mit den Vitriolen zusammenstellten, bis Paracelsus es davon unterschied. In seinem zweiten Tractat „de generibus salium“ sagt er: „Der Alaun hängt aber in nichts den Metallen an, sondern ist frei ein Salz, das allein in der Säure steht, und nimmt sein Corpus aus der Vermischung der Erden; aber das Vitriol nicht, sondern allein aus der Vermischung der metallischen Corporen.“ Welcher Art aber die Erde ist, die im Alaun mit Schwefelsäure verbunden vorkommt, blieb lange unbestimmt; sie wurde gewöhnlich als eine kalkige betrachtet, obwohl man schon im 17. Jahrhundert

*) Die Metallurgie des Aluminiums ist von Herrn Prof. Dr. Dürre neu bearbeitet worden. Cl.



beobachtet hatte, dass Thon, mit Schwefelsäure behandelt, Alaun giebt, weshalb Pott sie 1746 in seiner Lithogeognosie eine „thonichte Erde“ nannte; aber erst Marggraf zeigte 1754, dass die Alaunerde vom Kalk vollständig verschieden und im Thon mit Kieselerde verbunden ist.

Davy sowie andere Chemiker versuchten, diese Erde, die jetzt als Oxyd erkannt war, in ihre Elemente zu zerlegen; sie erhielten aber nur ungenügende Resultate; erst 1827 gelang es Wöhler, reines Aluminium mittelst metallischen Kaliums darzustellen.

Dieses Element ist nächst dem Sauerstoff und dem Silicium auf unserem Planeten am weitesten verbreitet und bildet einen Hauptbestandtheil der festen Erdkruste. Als Oxyd, Al_2O_3, bildet es den Korund, dessen gefärbte Abarten Rubin und Saphir sind; häufiger findet es sich als Diaspor, $Al_2O_4H_2$, und Bauxit,

$$\left.\begin{matrix} H_4 \\ Al_2 \\ Fe_2 \end{matrix}\right\rangle O_5,$$

einem bohnerzartigen Mineral aus der Gruppe der Eisenoxydhydrate, vielfach auch als thonerdehaltiges Zuschlagserz im Eisenhochofen benutzt.

Eine sehr wichtige Verbindung des Aluminiums ist der Kryolith oder Eisspath, das natürlich vorkommende Natriumaluminiumfluorid, $6\,NaFl\,Al_2Fl_3$, welches namentlich in Grönland mächtig auftritt und in neuerer Zeit sowohl auf Soda als auf Thonerde verarbeitet wird, die ihrerseits an die Aluminiumwerke geht.

Es werden jährlich ca. 13 000 Tonnen Kryolith gewonnen und verarbeitet, doch reicht diese Menge nicht aus, den Bedarf der Aluminiumwerke zu decken, welche neuerdings den Bauxit stark in Anspruch nehmen müssen.

Ausser in diesen für die Thonerdegewinnung bereits nutzbar gemachten Verbindungen findet sich das Aluminium in vorwiegender Menge, aber mit Kieselsäure verbunden, in einer grossen, fast unzählbaren Menge von Doppelsilicaten, unter welchen der Kalifeldspath oder Orthoklas, $K_2Al_2SiO_6$, obenan steht; derselbe bildet einen Hauptbestandtheil des Granits, Gneisses, Syenits, Porphyrs, Trachyts etc. Natronfeldspath oder Albit und Kalkfeldspath oder Labradorit kommen ebenfalls häufig vor. Andere wichtige Doppelsilicate bilden die Granatgruppe, deren Glieder man nach dem Vorherrschen der darin enthaltenen isomorphen Metalle benennt, wie Kalkthongranat, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, Eisenthongranat, $(FeMg)_3Al_2Si_3O_{12}$, Kalkeisengranat, $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ etc. Die Glimmergruppe enthält weit verbreitete Mineralien, zu denen der gewöhnliche Glimmer, $4\,KH(MgFe)$, $6\,Al_2Si_{10}O_{32}$, und der Chlorit, $H_8(MgFe)_5(AlFe)_2Si_3O_{18}$, gehören, welcher letztere einen Hauptbestandtheil vieler Schieferfelsen bildet.

Durch Verwitterung des Feldspaths entsteht der Porcellanthon oder Kaolin, $Al_2Si_2O_7 + 2\,H_2O$, und durch die Verwitterung der

feldspathführenden, eisenhaltigen Gesteine die verschiedenen Arten des gewöhnlichen Thones. Durch Verwitterung schwefelkieshaltiger Thonschiefer bilden sich leicht Alaune, ebenso wenn man schweflige Säure auf Haufwerke verwitterter Schiefer einwirken lässt.

Obgleich Aluminium in jedem Boden sehr verbreitet ist, wird es doch nicht von den Pflanzen aufgenommen, mit Ausnahme einiger Kryptogamen, namentlich Lycopodiumarten; so enthält die Asche von *L. clavatum* bis zu 26,65 Proc. und die von *L. chamaecyparissus* sogar bis zu 57,36 Proc. Alaunerde; andere auf demselben Boden gewachsene Pflanzen, wie Eiche, Fichte und Birke, enthalten keine Spur davon [1]). Aluminium ist auch in der Sonnenatmosphäre enthalten.

(238) Das Verfahren, welches Wöhler zuerst zur Gewinnung des Aluminiums benutzte, wurde später allgemein angewandt zur Gewinnung solcher Elemente, die in der Natur mit Sauerstoff verbunden vorkommen und deren Oxyde weder durch Kohle noch durch Wasserstoff reducirbar erschienen. Es bestand darin, die wasserfreien Chloride durch Kalium oder Natrium zu zersetzen. Wöhler [2]) schmolz Kalium und Aluminiumchlorid in einem verschlossenen Tiegel zusammen und erhielt so Aluminium als ein graues Pulver, das unter dem Polirstahl Metallglanz annahm und sich im Achatmörser zu glänzenden Schuppen zusammendrücken liess. Später verbesserte er die Darstellungsmethode und erhielt durch Ueberleiten von dampfförmigem Aluminiumchlorid über Kalium das Metall in geschmolzenen Kügelchen [3]). Bunsen stellte es dann 1854 durch Elektrolyse des Chlorids dar [4]), und in demselben Jahre fing Deville [5]) seine Versuche an, Aluminium im Grossen zu gewinnen. Er verfuhr wie Wöhler, ersetzte aber das Kalium durch Natrium und fand dann, dass man anstatt des reinen Chlorids vortheilhafter das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium anwendet. Auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1855 schon machte das „Silber aus Thon“ grosses Aufsehen. Deville setzte sich dann mit verschiedenen anderen Chemikern in Verbindung und mit ihrem Beistande wurden verbesserte Darstellungsmethoden ausgearbeitet, von welchen die folgende in der Fabrik von Salindres bei Alais, welche unter der Leitung von Merle stand, auch a. a. O. ausgeführt wurde: Das Rohmaterial war der Bauxit, welcher gegen 50 Proc. Thonerde und 25 Proc. Eisenoxyd neben Kieselerde und anderen Verunreinigungen enthielt. Derselbe wurde gepulvert und mit Soda in Flammöfen erhitzt, wobei Natriumaluminat, $Na_2Al_2O_4$, entstand, welches aus der erkalteten Masse mit Wasser ausgezogen wurde. Die klare Lösung wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt, wobei Natriumcarbonat und ein

---

[1]) Aderholt, Ann. Chem. Pharm. 82, 111. — [2]) Pogg. Ann. 11, 146. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 17, 47 u. 53, 422. — [4]) Pogg. Ann. 92, 648. — [5]) Compt. rend. 3, 279 u. 557; 39, 321; 40, 1296.

Niederschlag von Thonerde entstand, welcher auf Leinwandfiltern gesammelt und ausgewaschen wurde. Dasselbe Verfahren wird, nachdem inzwischen die Aluminiumfabrikation Riesenfortschritte gemacht, neuerdings wieder angewendet, um aus Bauxit Thonerde zu machen. Aus Kryolith wird ebenfalls Thonerde, jedoch durch Glühen mit Kalk und weiterer identischer Behandlung gewonnen. Ein Verfahren von Webster, welches auf der Benutzung des Kalialauns basirt, ist wohl fallen gelassen worden.

Aus der so gewonnenen Thonerde bildet man nach geschehener Mischung mit Kochsalz und Kohle Kugeln, die, nach schwachem Trocknen, in Retorten von feuerfestem Thon geschüttet und bei Weissgluth der Einwirkung trockenen Chlors ausgesetzt wurden. Das entstehende Natriumaluminiumchlorid verdichtete sich in einer anstossenden Kammer und die Gase: Chlor und Kohlenoxyd, wurden in einen Kamin geleitet.

Das so erhaltene Doppelchlorid wurde mit Natriummetall und Kryolith als Zuschlag auf einem Flammofenherde bei allmälig gesteigerter Hitze geschmolzen und das am Boden sich ansammelnde Metall später abgestochen und in Zaine gegossen.

Diese und andere auf Natriumverwendung beruhenden Methoden haben dauernde Erfolge nicht gehabt und sind durch die elektrolytischen Darstellungsprocesse augenblicklich vollständig verdrängt. Von den zahlreichen in Vorschlag gebrachten Verfahren dieser Art kommen wesentlich die folgenden in Betracht, da sie allein für Grossfabrikation sich brauchbar gezeigt haben.

Nachdem zuerst Bunsen (1854) das Aluminium (1852 das Magnesium) elektrisch isolirt hatte, befasste man sich an verschiedenen Orten mit derselben Aufgabe, deren betriebsgemässe Lösung aber erst möglich wurde, nachdem man in den seit derselben Zeit versuchten, doch reichlich 20 Jahre später erst in brauchbarer Bauart dargestellten Dynamomaschinen Kraftquellen von billigerer und gleichmässigerer Leistung, als die Elemente es waren, zur Verfügung hatte. Nachdem Troost einen Apparat angegeben, welcher dem von Bunsen benutzten ungefähr entsprach und nachdem Grätzel v. Grätz denselben zuerst zur fabrikmässigen Darstellung des Magnesiums und Aluminiums benutzte, gelang es eigentlich erst den Brüdern Cowles in Amerika, durch Reduction des Aluminiumoxydes mittelst elektrisch erhitzten Kohlenstoffs bei Gegenwart von Eisen oder Kupfer Ferroaluminium oder Aluminiumbronze herzustellen.

Später verdrängten die Hall'schen Patente in Amerika die Methoden von Cowles, während in Europa das Verfahren von Héroult den ersten Platz behauptet und u. A. in Neuhausen bei Schaffhausen, sowie in anderen mit dieser verbundenen Fabriken, mit Hülfe bedeutender Wasserkräfte, durchgeführt wird.

Der von Héroult benutzte Apparat ist in Fig. 120 u. 121 in Auf-

und Grundriss dargestellt und besteht, wie leicht erkennbar, aus einem mit Kohlenmasse gefütterten Ofen, in welchen oben die mit Kupfer zusammen gebündelten Kohlenanoden eintauchen, während der Ofen

Fig. 120.

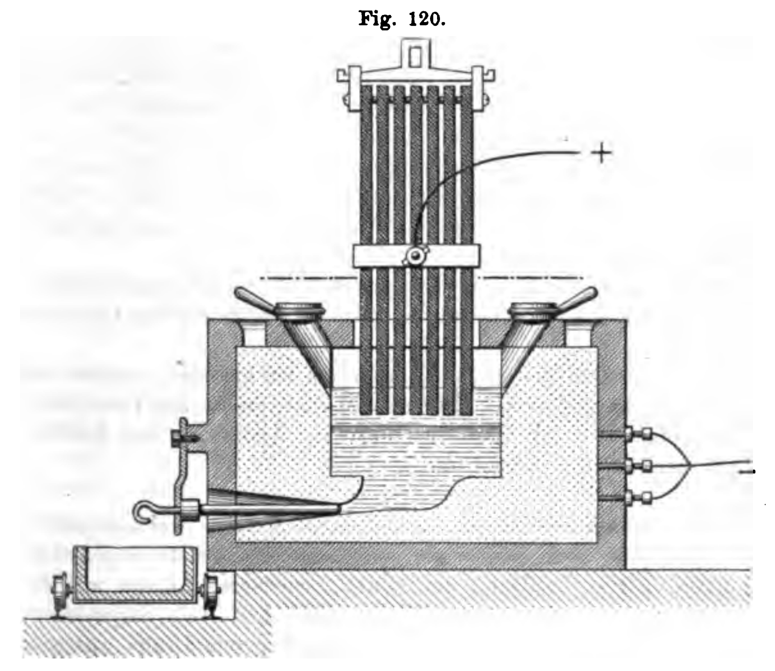
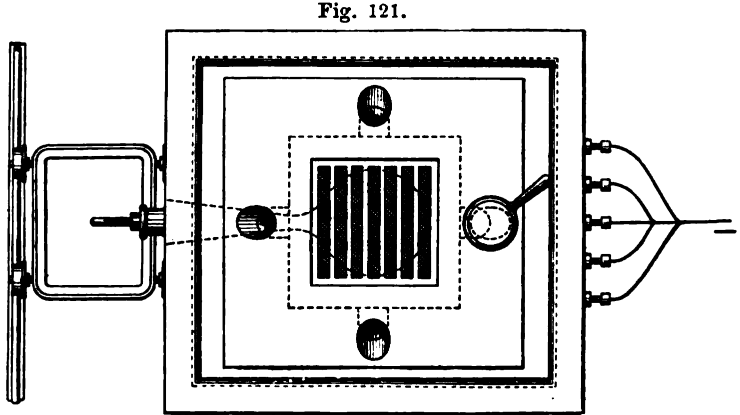


Fig. 121.



selbst die Kathode bildet und durch 15 Metalldrähte in den Kreis eingeschaltet ist.

Ein Metallabstich (in den Figuren links) und mehrere Oeffnungen in der Decke vervollständigen die Ausrüstung des Ofens. Derselbe wird mit reiner Thonerde gefüllt und dieselbe, nachdem sie zu angeb-

lich wasserklarer Flüssigkeit durch den Strom geschmolzen, zu Aluminium und Sauerstoff elektrolysirt. Die Kraftanlage mit ungefähr 5000 Pferdekraft starken Turbinen vermag täglich 2500 Kilo Reinaluminium herzustellen. Im Gegensatze hierzu sollen die nach dem Hall'schen Patente arbeitenden Werke in Amerika ein Gemisch von Kryolith, Flussspath und Thonerdehydrat, das mit Flusssäure behandelt und demnächst gut entwässert wird, anwenden, welches Gemisch wenige Stunden nach dem Einleiten eines 10 Volts und 1000 Ampère starken Stromes verflüssigt ist und zu zersetzen sich beginnt, wobei noch Thonerde zugesetzt wird. Neben diesen beiden sind noch Verfahren von Minet u. A. bekannt geworden, die meist nicht mehr in Betrieb stehen [1]).

Neuerdings soll man den erfolgreichen Versuch gemacht haben, Schwefelaluminium zu elektrolysiren, doch ist darüber nichts Genaueres bekannt.

Das im Grossen gewonnene Aluminium ist nie rein, sondern enthält immer Eisen und etwas Silicium. Mallet stellte das reine Metall durch Zersetzung des Bromids in einem aus Alaunerde und Natriumaluminat hergestellten Tiegel dar [2]).

(239) Aluminium ist ein zinnweisses Metall, welches schöne Politur annimmt; noch besser als polirte sehen mattirte Gegenstände aus, deren matte Oberfläche man durch schwaches Aetzen mit verdünnter Natronlauge und nachheriges Waschen mit Salpetersäure erhält. Es ist sehr dehnbar, lässt sich zu feinstem Draht ausziehen und zu sehr dünner Folie aushämmern. Am besten lässt es sich zwischen 100 und 150^0 bearbeiten. In compacten Stücken besitzt es einen Klang wie Krystallglas.

Reines Aluminium hat bei 4^0 das specif. Gew. 2,583 (Mallet); das des käuflichen gegossenen ist 2,56; dasselbe ist so hart wie Silber, während das ausgehämmerte die Härte des weichen Eisens und das specif. Gew. 2,67 hat; durch Ausglühen wird die Härte wieder verringert. Es schmilzt bei ungefähr 700^0; will man es umschmelzen, so darf man nur Kochsalz oder Kaliumchlorid als Flussmittel anwenden, da andere, wie Borax, Glas u. s. w., es stark verunreinigen. Beim langsamen Erkalten nimmt es ein krystallinisches Gefüge an, dessen Formen darauf hindeuten, dass es in Octaëdern krystallisirt. Es leitet die Elektricität achtmal besser als Eisen (Deville) und die Wärme etwas leichter als Zink.

Reines Aluminium oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft; unreines bedeckt sich bald mit einer dünnen Oxydschicht. In Sauerstoff erhitzt, oxydirt es sich nur an der Oberfläche ohne Ver-

---

[1]) Dürre, Ziele der Elektrometallurgie, S. 38 u. f. Leipzig, Leiner. — [2]) Journ. Amer. Soc. 3, 147.



brennung; wickelt man aber feinen Aluminiumdraht um ein Kohlenstäbchen, so verbrennt er im Sauerstoff, und erhitzt man Blattaluminium in einer Glaskugel im Sauerstoffstrome, so verbrennt es blitzähnlich mit blendend weissem Lichte.

Aluminiumfolie zersetzt Wasser schon bei 100°, wobei dieselbe langsam in das Hydroxyd übergeht, welches die Form des Blattes beibehält. In wässerigen Alkalien löst sich das Metall leicht unter Wasserstoffentwickelung, und aus den alkalischen Lösungen von Blei, Silber und Zinn schlägt es die Metalle nieder, während deren neutrale oder schwach saure Lösungen davon nicht verändert werden; aus Kupfervitriollösung fällt es metallisches Kupfer.

Erhitzt man es im Vacuum zum Schmelzpunkte des Silbers, so entwickelt sich ein dem Metall etwa gleicher Raumtheil Wasserstoff, dem etwas Kohlendioxyd beigemischt ist[1]).

Das Aluminium des Handels enthält ausser Silicium Eisen, Blei und Kupfer, was aus folgenden Analysen hervorgeht.

a ist Aluminium in Paris dargestellt und von Dumas analysirt, *b* und *c* solches von Morin u. Co., nach Analysen von Kraut und Sauerwein, *d* und *e* Handelsaluminium nach Analysen von Hampe.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*
Al . . .	96,16	98,34	97,2	97,4	97,6
Si	0,47	0,04	0,25	1,0	0,4
Fe . . .	3,37	1,62	2,4	1,3	1,4
Cu . . .	—	—	—	0,1	0,4
Pb . . .	—	—	—	0,2	0,2

Die Aluminium-Industrie-Gesellschaft in Neuhausen liefert Aluminium in verschiedenen Qualitäten, von 92,8 bis 99,9 Proc. Aluminium enthaltend.

Salzsäure ist das beste Lösungsmittel für das Metall; verdünnte Schwefelsäure löst es ebenfalls unter Entwickelung von Wasserstoff und concentrirte beim Erhitzen unter Bildung von Schwefeldioxyd; dagegen ist concentrirte wie verdünnte Salpetersäure ohne Einwirkung. Organische Säuren greifen es nur schwach an, lebhaft aber bei Gegenwart von Chloriden, wie Kochsalz, weshalb man es nicht zu Kochgeschirren benutzen kann. Blattaluminium entzündet sich nach Wöhler im Chlorstrome, nach Böttger aber nur, wenn man es um einen Messingdraht wickelt, an dem etwas unechtes Schaumgold befestigt ist. Bei hoher Temperatur verbindet sich das Aluminium auch mit Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor und Arsen, und mit vielen Metallen bildet es charakteristische Legirungen.

Das Aluminium besitzt so werthvolle Eigenschaften, wie seine Leichtigkeit, schöne Farbe, Unveränderlichkeit an der Luft und in

---

[1]) Dumas, Compt. rend. 99, 1027.



Schwefelwasserstoff, Unschädlichkeit für die Gesundheit, und es lässt sich so leicht bearbeiten, dass man ihm eine grosse Zukunft voraussagte. Auf der Londoner Ausstellung im Jahre 1862 waren Gegenstände der verschiedensten Art, aus dem „Silber von Thon" angefertigt, ausgestellt. Die übertriebenen Hoffnungen, die man hegte, sind in anderer Weise in Erfüllung gegangen; als Luxusmetall benutzt man es heute nur noch für Operngläser, sowie Schmucksachen, wie Spitzen, Tressen u. s. w., physikalische und chirurgische Apparate, bei welchen es auf Leichtigkeit ankommt, wie Beinschienen; man fertigt auch die kleinen Gewichtsstücke für chemische Wagen daraus an, und einige seiner Legirungen finden technische Verwendung. Dagegen hat sich eine ausgedehntere Anwendung des Aluminiums auf ein anderes Feld erstreckt.

Aber dennoch ist nicht nur die Technik, sondern auch die Wissenschaft der Entwickelung der Aluminium-Industrie zu grossem Danke verpflichtet. Dieselbe veranlasste zunächst das Bestreben, Aluminiumchlorid und Natrium billig herzustellen. Hierdurch wurde die Industrie ins Leben gerufen, die sich mit der Bearbeitung des Bauxits und Kryoliths beschäftigt und andererseits gelang es, billiges Natrium herzustellen. „Heute stellt man reines Aetznatron aus Natrium dar, und wenn man bedenkt, welch schätzbares und beliebtes Reagens bei wissenschaftlichen Arbeiten das Natrium ist, und wie sehr sowohl die organische als die unorganische Chemie durch den Gebrauch desselben gefördert ist, so können wir die Verdienste um die Natrium- und damit um die Aluminiumfabrikation kaum hoch genug anschlagen" [1]).

(240) Legirungen des Aluminiums. Kupfer giebt mit Aluminium eine Legirung, welche die Farbe des Goldes besitzt. Eine Legirung, welche 5 bis 10 Proc. des letzteren Metalls enthält, ist die gewöhnliche Aluminiumbronze, welche wie Gold aussieht und eine sehr gute Unterlage für Vergoldung bildet; zu ihrer Darstellung muss man chemisch reines Kupfer verwenden, da eisenhaltiges Kupfer ein schlechtes Product giebt. Die Legirung ist anfangs spröde; durch mehrmaliges Umschmelzen erhält sie aber sehr werthvolle Eigenschaften; sie wird geschmeidig und schmiedbar, liefert ausgezeichnet scharfe Gussstücke, nimmt eine hohe Politur an und ist so schwierig zerreissbar wie Gussstahl. Zerreissproben ergaben bis 64 Kilo pro Quadratmillimeter Festigkeit, doch wird dieses Resultat nicht immer sicher erreicht. Man hat Flintenläufe und sogar gezogene Kanonen daraus dargestellt, die sich ganz gut bewährt haben, der hohe Preis stand aber einer allgemeinen Anwendung im Wege; dagegen benutzte man sie zu physikalischen Apparaten und namentlich zu Schmuck-

[1]) Biedermann, Ber. Entwickl. chem. Industr., S. 599; Richards, Aluminium, 2. Edit. London 1890.

sachen und jetzt auch für andere Zwecke, da man das Kilogramm für 2,5 Mark und weniger darstellen kann. Die frühere „Cowles Electric Smelting and Aluminium Company", Cleveland, Ohio, benutzte dazu Korund, welcher in Georgia und Nord-Carolina ziemlich rein vorkommt. Der elektrische Schmelzofen aus feuerfesten Steinen war 1,5 m lang, 0,3 m breit und 3,75 m tief. Durch beide Enden des Ofens, der mit einem Gemisch von Holzkohle und Kalk ausgefüttert war, gingen zwei Kohlenpole von 7,5 cm Dicke und 0,75 m Länge, so dass sie sich beinahe berührten. Die Charge bestand aus 25 Thln. Korund, 50 Thln. granulirtem Kupfer und 12 Thln. Kohle. Nachdem ein Deckel aufgekittet war, liess man den elektrischen Strom durchgehen, den man allmälig verstärkte, indem man gleichzeitig die Pole weiter aus einander entfernte. Man erhielt so nach fünf Stunden eine Legirung, welche 15 bis 30 und manchmal selbst 40 Proc. Aluminium enthielt, welche zwecks genauer Richtigstellung mit der nöthigen Menge Kupfers zusammen geschmolzen wurde.

Mittelst des elektrischen Schmelzofens lassen sich auch leicht andere Aluminiumlegirungen, z. B. Aluminiumroheisen oder Ferroaluminium, darstellen, das früher von den Flusseisenwerken viel begehrt wurde, jetzt aber durch metallisches Aluminium grösstentheils ersetzt wird. Wendet man nur Kohle an, so entsteht ein gelbes, krystallinisches Aluminiumcarbid.

Mit Silber vereinigt sich das Aluminium zu harten, leicht polirbaren Legirungen. Eine solche, die 4 Proc. Silber enthält, wird wegen ihrer Leichtigkeit und Unveränderlichkeit an der Luft zu Wagbalken für chemische Wagen benutzt.

Mit Quecksilber verbindet sich das Aluminium, wenn es mit einem Aetzalkali befeuchtet ist, oder wenn man die beiden Metalle in einem indifferenten Gase zusammenschmilzt; das Amalgam ist sehr brüchig, oxydirt sich leicht an der Luft und zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Reibt man ein Stück Aluminium mit Leder, welches mit Quecksilber imprägnirt ist, so erwärmt sich die Metallfläche, und nach wenigen Augenblicken wachsen aus derselben Wülste des Oxydes heraus. Dasselbe findet auch statt, wenn man das Metall mit Schwefelsäure und Quecksilber einige Zeit in Berührung lässt und dann trocknet[1]).

Aluminium und Sauerstoff.

(241) Aluminiumoxyd, Al_2O_3, auch Alaunerde und Thonerde genannt, findet sich als Mineral, welches Korund genannt wird, der hexagonale Krystalle bildet und von dem man verschiedene Arten unterscheidet. Der mehr oder weniger farblose, sowie der durch Eisen-

---

[1]) Jehn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 360.



oxyd braungefärbte, der entweder durchscheinend oder undurchsichtig ist, heisst Diamantspath; der durchsichtige, durch eine Chromverbindung rothgefärbte, wird Rubin genannt; blauer, wahrscheinlich kobalthaltiger, bildet den Saphir; gelbe Krystalle heissen orientalische Topase und violette werden orientalische Amethyste genannt. Feinkörnige, krystallinische Massen, die meist Eisenoxyd und Kieselerde enthalten, gehen im Handel unter dem Namen Smirgel (Σμῦρις, Dioskorides). Die krystallinische Thonerde hat das specif. Gew. 3,99 und steht in der Härte nur dem Diamant nach, weshalb sie in Pulverform so häufig Verwendung zum Poliren und Schleifen findet.

Glüht man Aluminiumhydroxyd oder Aluminiumsalze flüchtiger Säuren, so bleibt Alaunerde als weisses Pulver oder in amorphen, gummiähnlichen Stücken zurück. Wenn dieselbe nicht zu stark geglüht war, so löst sie sich in concentrirten Säuren, welche die krystallisirte Verbindung nicht angreifen. Durch heftiges Glühen wird die amorphe Thonerde dichter und härter; über der Spiritusflamme erhitzt, hat sie das specif. Gew. 3,75 und im Porcellanofen geglüht 3,99; sie ist dann fast so hart wie Korund, aber noch immer amorph (H. Rose). Vor dem Knallgasgebläse schmilzt sie zu einer dünnen Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt und alle Eigenschaften des Korunds besitzt, wie auch das durch Verbrennen des fein vertheilten Metalles erhaltene Oxyd. Lässt man mit etwas Kaliumdichromat befeuchtetes Aluminiumhydroxyd eintrocknen und schmilzt dann im Knallgasgebläse, so erhält man künstlichen Rubin (Gaudin), welcher sich auch bildet, wenn man ein Gemisch von Borax und amorpher Alaunerde unter Zusatz von etwas Chromoxyd zur Weissgluth erhitzt (Ebelmen). Krystallisirte Thonerde entsteht auch, wenn man Aluminiumfluorid bei sehr hoher Temperatur auf Bortrioxyd einwirken lässt (Deville und Caron) oder Aluminiumphosphat mit Natriumsulfat zusammenschmilzt (Debray).

Fremy und Feil haben krystallisirte Thonerde in grösseren Mengen erhalten, indem sie gleiche Theile von Alaunerde und Bleioxyd zu heller Rothgluth erhitzten. Das Product bestand aus zwei Schichten, einer glasartigen, welche Bleisilicat war und sich durch Einwirkung des Bleioxyds auf die Kieselerde des Tiegels gebildet hatte, und einer krystallinischen, welche Drusen enthielt, die mit farblosen Krystallen von Korund gefüllt waren. Durch Hinzufügung von 2 bis 3 Proc. Kaliumdichromat erhielten sie Rubine, und durch Zusatz von Kobaltoxyd und einer Spur von Dichromat wurden Saphire gebildet. Prachtvoll krystallisirter, rosenrother Rubin wird auch erhalten, wenn man gleiche Theile Alaunerde und Baryumfluorid mit 2 bis 3 Proc. Kaliumdichromat auf eine sehr hohe Temperatur im Glasofen erhitzt, wobei zugleich ein krystallisirtes Baryumaluminiumsilicat entsteht. Hierbei bildet sich wahrscheinlich zuerst flüchtiges Aluminiumfluorid, das durch die Ofengase in Fluorwasserstoff und Alaunerde zersetzt

wird, welche sich im oberen Theile des Tiegels ausscheidet[1]). Der künstliche Rubin und Saphir unterscheiden sich in nichts von den natürlichen und werden wohl in Zukunft wie diese Verwendung finden.

Um krystallisirte Alaunerde in Lösung zu bringen, muss man sie entweder mit einem Aetzkali oder saurem Kaliumsulfat zusammenschmelzen oder mit concentrirter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzen.

(242) Hydroxyde des Aluminiums. Von diesen kommen verschiedene in der Natur vor, wie Hydrargyllit, $Al_2(OH)_6$, Diaspor, $Al_2O_2(OH)_2$, welche krystallinisch sind, und Bauxit, $(AlFe)_2O(OH)_4$, der amorphe Massen bildet. Fällt man ein lösliches Aluminiumsalz mit Ammoniak in der Kälte, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag und in der Siedehitze einen undurchsichtigen, weissen Niederschlag, welcher, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, eine harte, hornähnliche Masse bildet, welche die Zusammensetzung $Al_2O_3 + 5H_2O$ oder $Al_2(OH)_6 + 2H_2O$ hat, beim Erhitzen allmälig Wasser abgiebt und bei etwas über 300° die Zusammensetzung $Al_2O_2(OH)_2$ annimmt. Beim Glühen zerfällt die Verbindung in Wasser und Alaunerde, wobei die gepulverte Masse eine eigenthümliche Bewegung annimmt, die selbst fortdauert, wenn man die Lampe entfernt[2]). Das gefällte Hydroxyd hat im hohen Grade die Eigenschaft, in Lösung befindliche, unorganische wie organische Körper mit nieder zu reissen. Man benutzt dieses Verhalten zur Reinigung von Trinkwasser, sowie zur Klärung von Zuckerlösungen, welche mit dem Polarisationsapparat analysirt werden sollen.

Schwach geglühte Thonerde nimmt leicht wieder Wasser unter Erwärmung auf, ohne, wie es scheint, eine bestimmte Verbindung zu bilden.

Das frisch gefällte Hydroxyd ist leicht in Säuren löslich; die natürlich vorkommenden krystallisirten Hydroxyde werden nur nach schwachem Glühen von Säuren angegriffen; bei heller Rothgluth gehen sie unter vollständigem Wasserverlust in das Oxyd über, wobei sie lebhaft verknistern und zu einem weissen Pulver zerfallen.

Das Aluminiumhydroxyd bildet jetzt in der Technik den Ausgangspunkt für die Darstellung verschiedener Salze des Aluminiums. Seine Darstellung aus Kryolith ist schon unter Sodafabrikation und die aus Bauxit ebenfalls bei der Fabrikation des Aluminiums beschrieben worden.

Aluminiumhydroxyd tritt auch in zwei löslichen Modificationen auf; die eine, welche, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $Al_2O(OH)_4 = Al_2O_3 + 2H_2O$ hat, wurde von W. Crum[3]) erhalten,

---

[1]) Compt. rend. 85, 1029. — [2]) Ramsay, Journ. Chem. Soc. 1877; 2, 395. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 89, 108.

indem er durch Wechselzersetzung von Bleiacetat und Aluminiumsulfat eine Lösung von normaler, essigsaurer Thonerde darstellte. Beim Erhitzen zersetzt sich dieselbe unter Ausscheidung eines basischen Acetats, $Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2 + H_2O$, welches, wenn man es $1\frac{1}{2}$ Stunden mit der 200fachen Menge siedenden Wassers behandelt, in Lösung geht. Setzt man diese Lösung in einem verschlossenen Kolben zehn Tage und Nächte der Siedetemperatur des Wassers aus, so trennt sich die Essigsäure von dem Aluminiumoxyd; man setzt nun so viel Wasser hinzu, dass die Lösung $\frac{1}{4}$ Proc. Thonerde enthält, erhitzt in einer flachen Schale unter zeitweiliger Ersetzung des verdampfenden Wassers zum Sieden, bis alle Essigsäure verjagt und die Lösung vollkommen neutral ist; dieselbe ist ganz geschmacklos und wird beim Eindampfen gummiartig.

Das zweite lösliche Aluminiumhydroxyd erhielt Graham[1]) durch Dialyse (Bd. I, § 557) des basischen Chlorids, das sich durch Auflösen des Hydroxyds in dem normalen Chlorid bildet. Das letztere geht durch das Pergamentpapier in das äussere Wasser über, und eine neutrale Lösung ohne besonderen Geschmack bleibt im Dialysator zurück: dieselbe ist sehr unbeständig und gesteht nach einigen Tagen zu einer Gallerte.

Beide löslichen Hydroxyde werden durch Spuren von Salzen, Säuren oder Alkalien coagulirt; sie unterscheiden sich aber durch verschiedene andere Reactionen. Graham's Verbindung ist ein Beizmittel, welches sich mit Farbstoffen zu Lacken vereinigt und im coagulirten Zustande sich leicht in Säuren löst; Crum's Verbindung dagegen, die Graham Metàthonerdehydrat nennt, verbindet sich nicht mit Farbstoffen und löst sich nicht in überschüssiger Säure.

(243) Aluminate. Wie andere schwache Basen zeigt das Aluminiumoxyd starken Basen gegenüber das Verhalten eines säurenbildenden Oxyds. Gefällte Thonerde löst sich daher in Kalilauge und Natronlauge auf.

Kaliumaluminat, $K_2Al_2O_4 + 3H_2O$, erhält man in harten, glänzenden Krystallen, wenn Aluminiumoxyd und Kali in einer Silberschale zusammengeschmolzen werden, die Schmelze in Wasser gelöst und im Vacuum verdampft wird.

Natriumaluminat, $Na_2Al_2O_4$, ist im krystallisirten Zustande noch nicht dargestellt worden; man stellt es im Grossen dar, indem man Kryolith mit Kalk oder Bauxit mit Soda oder Natriumsulfat und Kohle sowie auch mit Kochsalz in überhitztem Wasserdampf zusammenschmilzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung zur Trockne verdampft. Natriumaluminat dient als Beizmittel in der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 41.



Färberei und Kattundruckerei, zur Bereitung von Farblacken, reiner Thonerde, zum Leimen von Papier u. s. w.

Baryumaluminat, $BaAl_2O_4$, erhält man durch Zusammenschmelzen von Thonerde mit Baryt oder Baryumnitrat; es ist in Wasser löslich und krystallisirt mit 4 Mol. Wasser.

Berylliumaluminat, $BeAl_2O_4$, kommt als Mineral vor, das Chrysoberyll genannt wird. Es bildet rhombische Krystalle von spargelgrüner bis smarargdgrüner Farbe und kommt in Brasilien, Nordamerika, Ceylon, Irland und anderen Orten vor und wird als Edelstein sehr geschätzt.

Magnesiumaluminat, $MgAl_2O_4$, findet sich als Spinell, der im regulären System krystallisirt, farblos oder verschieden gefärbt ist und in verschiedene Abarten zerfällt, indem das Magnesium und das Aluminium zum Theil oder ganz durch isomorphe Metalle ersetzt ist, wie im Eisenspinell, $(MgFe)(AlFe)_2O_4$, Zinkspinell oder Gahnit, $(ZnFeMg)(AlFe)_2O_4$, u. s. w.

Die natürlich vorkommenden Aluminate hat Ebelmen künstlich dargestellt, indem er Thonerde und die entsprechenden Oxyde mit Bortrioxyd zusammenschmolz, und das letztere, das als Lösungsmittel dient, durch heftiges Glühen zum grössten Theil verflüchtigte. Er erhielt so farblosen Spinell, welchen er durch Chromoxyd roth, durch Kobaltoxyd blau, durch Eisenoxyd schwarz färbte; auf dieselbe Weise stellte er die krystallisirten Aluminate von Baryum, Beryllium, Eisen, Mangan u. s. w. dar. Deville und Caron erhielten, als sie ein Gemisch von Aluminiumfluorid und Zink- oder Berylliumfluorid in einem Kohlentiegel, der eine Platinschale mit Bortrioxyd enthielt, verflüchtigten, Krystalle von Gahnit und Chrysoberyll.

Salze des Aluminiums.

(244) Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6, wurde zuerst von Oersted durch Erhitzen eines Gemisches von Kohle und Alaunerde in einem trockenen Chlorstrome dargestellt. Diese Methode wurde von Wöhler[1]), Liebig[2]), Bunsen[3]) und Deville[4]) weiter ausgearbeitet. Im Grossen kann man es in demselben Apparate darstellen, der zur Gewinnung seines Chlornatriumdoppelsalzes dient. Es bildet sich auch leicht, wenn man Alaunerde in einem Strome von Tetrachlormethandampf erhitzt, wobei ausserdem noch die Oxyde des Kohlenstoffs, freies Chlor und Carbonylchlorid entstehen[5]).

Das reine Aluminiumchlorid ist eine weisse, krystallinische Masse; gewöhnlich ist es durch Eisenchlorid oder andere Verunreinigungen

---

1) Pogg. Ann. 11, 146. — 2) Ibid. 17, 43. — 3) Ibid. 92, 648. — 4) Compt. rend. 39, 321. — 5) L. Meyer u. Wilkens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 681.

gelblich oder grünlich gefärbt. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, nur wenn man grössere Mengen rasch erhitzt, schmilzt die Masse und kommt dann ins Kochen; die Dämpfe verdichten sich bei 180 bis 185° (Liebig). Das specifische Gewicht des Dampfes ist nach Deville und Troost 9,3, entsprechend dem Volumgewicht 133,4. Nach K. Seubert und W. Pollard[1]) schmilzt das Chlorid bei 193 bis 194°, nachdem dasselbe schon bei 175 bis 179° siedet und in hemimorphen, hexagonalen Pyramiden sublimirt. Zur Darstellung des reinen Chlorids leiten Seubert und Pollard völlig trockenes Salzsäuregas über erhitztes Aluminium, in Röhren von schwer schmelzbarem Glase. Nach erfolgter Einwirkung erhitzt man die zugeschmolzenen Röhren in einem Schiessofen auf etwa 200°, bei welcher Temperatur Sublimation und Krystallbildung eintritt.

Das Aluminiumchlorid ist zerfliesslich, zieht an der Luft Wasser an und stösst Salzsäuredämpfe aus; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Löst man Aluminiumhydroxyd in Salzsäure, so erhält man beim Verdunsten Nadeln oder grössere Krystalle von $Al_2Cl_6 + 12H_2O$; dieselben zerfallen leicht beim Erwärmen in Wasser, Salzsäure und zurückbleibende Alaunerde.

Aluminiumchlorid absorbirt trockenes Ammoniak und verwandelt sich in ein gelbes Pulver, $Al_2O_6 + 6NH_3$; erhitzt man es in einem Wasserstoffstrome, so sublimirt die Verbindung $Al_2Cl_6 + 2NH_3$, die in Wasser vollständig löslich ist (Persoz). Es verbindet sich auch mit Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, den Chloriden des Schwefels, Selens und Tellurs, sowie mit vielen Metallchloriden.

Mit Chlorkalium erhielt G. Neumann[2]) diamantglänzende, zerfliessliche Octaëder von der Zusammensetzung $4KCl . Al_2Cl_6 . 2H_2O$.

Man benutzt es vielfach bei der Darstellung organischer Verbindungen.

Natriumaluminiumchlorid, $Al_2Cl_6 + 2NaCl$, wird, wie schon erwähnt, im Grossen dargestellt; es ist eine farblose, krystallinische Masse, welche bei 185° schmilzt (Bunsen) und sich bei Rothgluth verflüchtigt. Es zieht leicht Wasser an, ist aber in compacten Massen weniger hygroskopisch als Aluminiumchlorid, weshalb man es, statt dessen, zur Darstellung des Aluminiums verwendet.

Aluminiumbromid, Al_2Br_6, entsteht, wenn man das Metall mit Brom zusammenbringt, wobei sie sich unter Feuererscheinung verbinden; es bildet sich auch beim Ueberleiten von Bromdampf über ein erhitztes Gemisch von Alaunerde und Kohle. Es ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 93°, siedet bei 263° und sublimirt in Blättchen. Sein specifisches Gewicht ist 2,54 und das des Dampfes 18,62 (De-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2575. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1888, S. 244.



ville und Troost). In allem Uebrigen verhält es sich wie das Chlorid und bildet das Hydrat $Al_2Br_6 + 12H_2O$, das man durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Bromwasserstoff und vorsichtiges Eindampfen der Lösung erhält.

Aluminiumjodid, Al_2J_6, entsteht nur, wenn man das Metall mit Jod in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Es bildet farblose Blättchen, die bei 185° schmelzen (Weber) und gegen 360° sieden. Es hat das specif. Gew. 2,63 und das des Dampfes ist 27; der Dampf ist brennbar und bildet mit Luft eine explosive Mischung. Es ist in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Wasser löslich und bildet mit letzterem die krystallinische Verbindung $Al_2J_6 + 12H_2O$. Man benutzt es, um kohlenstoffhaltige Chlorverbindungen in Jodide zu verwandeln; so giebt es beim Erhitzen mit Kohlenstofftetrachlorid das entsprechende Tetrajodid (Gustavson):

$$2Al_2J_6 + 3CCl_4 = 2Al_2Cl_6 + CJ_4.$$

Aluminiumfluorid, Al_2F_6, erhält man am einfachsten, wenn man reine Thonerde mit Flusssäure zur Trockne verdampft und den Rückstand im Wasserstoffstrome in einem Kohlenrohre sublimirt (Brunner[1]). Es bildet wasserhelle, sehr stumpfe Rhomboëder (Deville), welche man früher für Würfel ansah, ist an der Luft beständig, in Wasser unlöslich und wird von Säuren und wässerigen Alkalien nicht verändert, aber durch anhaltendes Schmelzen mit Natriumcarbonat zersetzt.

Thonerde löst sich leicht in überschüssiger Flusssäure; die Lösung scheint die Verbindung $Al_2F_6 + 6HF$ zu enthalten; derselben entsprechen eine Reihe von Doppelfluoriden, von denen das Natriumsalz das wichtigste ist.

Aluminiumnatriumfluorid, $Al_2F_6 + 6NaF$, kommt in einem mächtigen Lager bei Ivitût in der Arsukbucht an der Westküste Grönlands vor. Es wurde dort zuerst von Andrada am Ende des vorigen Jahrhunderts gefunden und von ihm, da es wie Eis aussieht, Kryolith (Eisstein) genannt. Die chemische Untersuchung von Albidgaard zeigte, dass es Fluorwasserstoffsäure, Thonerde und Alkali enthält, und Klaproth fand dann, dass das letztere Natron ist. Die richtige Zusammensetzung wurde dann durch Vauquelin, Berzelius und Deville festgestellt und 1849 und 1850 fand Julius Thomson, dass dieses Mineral leicht durch Kalk und Kalksalze auf trockenem sowohl als auch auf nassem Wege zersetzt wird; auf diese Beobachtungen ist die ganze Kryolithindustrie gegründet. Der Kryolith findet sich gewöhnlich in leicht spaltbaren, schneeweissen oder röthlichen, bräunlichen und blaugrauen Massen, seltener in monoklinen Krystallen. Berzelius erhielt ihn künstlich durch Einwirkung von Aluminium-

[1]) Pogg. Ann. 98, 488.



hydroxyd auf eine Lösung von saurem Natriumfluorid. Kocht man ihn mit Kalkmilch oder schmilzt ihn mit Kalkstein, so liefert er Natriumaluminat und Calciumfluorid. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt er Fluorwasserstoff aus und der Rückstand enthält Natriumsulfat, das durch kaltes Wasser gelöst wird, und Aluminiumsulfat, welches erst durch kochendes Wasser in Lösung geht.

Mit Kryolith zusammen finden sich Chodnewit, $Al_2F_6 + 4NaF$, welcher in tetragonalen Pyramiden krystallisirt, und Evigtokit, $Al_2F_6 + 2CaF_3 + 2H_2O$, der kleine, durchsichtige Krystalle bildet.

(245) Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, erhält man durch Auflösen des Hydroxyds in verdünnter Schwefelsäure, es krystallisirt mit 18 Mol. Wasser schwierig in perlglänzenden, sechsseitigen, monoklinen Täfelchen, hat einen süsslichen, zusammenziehenden Geschmack, löst sich in 2 Thln. kalten Wassers, aber kaum in Alkohol (Berzelius). Dasselbe Hydrat, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, findet sich als Keramohalit in der Nähe von Vulcanen und auf Alaunschiefer. Nach Marguerite-Delacharlonny krystallisirt es mit 16 Mol. Wasser in orthorhombischen Prismen [1]), während Gawalovski, als er Aluminiumhydroxyd mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von Schwefelsäure behandelte und die Lösung stehen liess, schöne Octaëder mit 17 Mol. Wasser erhielt [2]). Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, bläht sich dann auf und hinterlässt das wasserfreie Sulfat als poröse Masse, die sich nur langsam wieder in Wasser löst. Bei Rothgluth zersetzt es sich unter Zurücklassung von reiner Thonerde. Eine concentrirte Lösung dieses Salzes ist ein gutes Reagens für Kaliumsalze, aus denen es Kalialaun, $Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, als krystallinischen Niederschlag fällt, welcher in einem Ueberschuss von Aluminiumsulfat vollständig unlöslich ist [3]).

Aluminiumsulfat wird im Grossen gewonnen und als „concentrirter Alaun“ oder „schwefelsaure Thonerde“ in den Handel gebracht. Zu seiner Darstellung benutzt man möglichst eisenfreien Porcellanthon, den man erst im Ofen röstet, wodurch etwa noch vorhandenes Eisenoxyd unlöslich und das Aluminiumsilicat aufgeschlossen wird, so dass es von der Schwefelsäure leichter zersetzt wird. Man erhitzt ihn dann in Bleikesseln mit Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,45 und lässt die Lösung sich absetzen, um die Kieselerde und den nicht angegriffenen Thon abzuscheiden. Die klare Flüssigkeit wird dann eingedampft, bis eine Probe beim Abkühlen erstarrt. Die nach dem Erkalten erhaltene weiche Masse wird in viereckige Stücke geschnitten in den Handel gebracht.

Man benutzt dieses Präparat als Beize in der Färberei, zum

---

[1]) Compt. rend. 96, 844. — [2]) Chem. Centralbl. 16, 722. — [3]) Wurtz, Dict. 1, 174.

Leimen des Papiers u. s. w. Für manche dieser Zwecke ist ein vollständig eisenfreies Sulfat nothwendig, das man durch Auflösen des reinen Hydroxyds in Schwefelsäure darstellt.

Ein unreines Präparat, das unter dem englischen Namen „Alumcaka" bekannt ist und vorzüglich in der Papierfabrikation gebraucht wird, gewinnt man durch Erhitzen von weissem Thon mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Masse. Dasselbe enthält, neben Wasser, Kieselerde und unzersetztem Thon, etwa 12 Proc. lösliche Alaunerde als Sulfat.

Nach Berzelius existiren eine Reihe von basischen Sulfaten, welche zum Theil wohl Gemische sind. Eines derselben kommt in Thonlagern als Mineral vor, das Aluminit genannt wird, und erdige Massen bildet, welche die Zusammensetzung $Al_2(SO_4)(OH)_4 + 7 H_2O$ haben; dasselbe Salz entsteht, wenn man Aluminiumsulfat mit einer zur vollständigen Zersetzung ungenügenden Menge von Ammoniak fällt.

Kocht man eine concentrirte Lösung von Aluminiumsulfat mit frisch gefälltem Hydroxyd, so erhält man eine dicke Lösung, aus welcher sich nach monatelangem Stehen aus kleinen Krystallnadeln bestehende Krusten von der Formel $Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + 2 Al_2SO_4(OH)_4 + 25 H_2O$ absetzen (Rammelsberg).

Erhitzt man Ammoniumalaun oder löst man die berechnete Menge Aluminiumhydroxyd in Aluminiumsulfatlösung, so bildet sich das Salz $Al_2(SO_4)_2OH + 10 H_2O$, welches in schönen Rhomboëdern krystallisirt und in Wasser leicht löslich ist[1]).

C. Böttinger[2]) erhielt durch dreistündiges Erhitzen von neutralem Aluminiumsulfat, Chlornatrium und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° ein basisches Aluminiumsulfat von der Formel $Al_2O_3 . SO_3 . 6 H_2O$.

Die Alaune.

(246) Aluminiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, welche in regulären Octaëdern krystallisiren, und von denen das Kaliumdoppelsalz, $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24 H_2O$, schon früh als Alaun bekannt war, welcher Name jetzt auf die ganze Gruppe übertragen worden ist.

Der Alaun scheint zuerst im Morgenlande dargestellt worden zu sein, bestimmtere Nachrichten über ihn finden wir zuerst bei Geber, welcher von einem Eisalaun spricht, der von Roccha komme und den er durch Umkrystallisiren zu reinigen lehrt. Die abendländischen Alchemisten bezeichneten dieses Salz zum Unterschied von den Vitriolen als „alumen de rocca", welcher Name später so verdreht wurde, dass die französischen Chemiker reinen Alaun „alun de roche" nannten.

---

[1]) Marguerite, Compt. rend. 90, 1354. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 1888, S. 244.

Im 13. Jahrhundert bestand eine Alaunsiederei bei Smyrna, welche von Italienern betrieben wurde. Sie gewannen den Alaun durch Rösten von Alaunfels, Auslaugen des Productes und Krystallisiren. Im 15. Jahrhundert wurden von Genuesen Alaunwerke auf der Insel Ischia errichtet und um dieselbe Zeit das berühmte Alaunwerk bei Tolfa im Kirchenstaat angelegt. Der dort gewonnene „römische Alaun“ galt bis zur Neuzeit als der allerbeste; die Fabrikation ist noch im Gange; man erhält ihn, wie auch an verschiedenen anderen Orten Italiens und in Ungarn, aus Alaunfels, welcher als Hauptbestandtheil Alaunstein oder Alunit enthält, der ein Doppelsalz von Kaliumsulfat mit basischem Aluminiumsulfat ist und die Formel $K_2SO_4 + 3\,Al_2SO_4(OH)_4$ hat. Der Alaunfels ist ein Product der Einwirkung von Wasserdampf und Schwefeldioxyd auf Trachyt und besteht der Hauptsache nach aus einem Gemenge von Quarz und Alaunstein; derselbe wird mit Brennmaterial gemischt in Haufen oder den Kalköfen ähnlichen niederen Schachtöfen geröstet und das Röstgut einige Wochen der Luft ausgesetzt; es zerfällt so zu einer weichen Masse, die mit heissem Wasser ausgelaugt wird. Die durch Stehen geklärte Lösung wird dann in Kupferpfannen concentrirt und in hölzernen Bottichen krystallisiren gelassen. Die Krystalle haben eine schwach rosenrothe, für den römischen Alaun sehr charakteristische Färbung, welche von mechanisch eingeschlossenem, sehr fein zertheiltem Eisenoxyd herrührt, das beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser als röthlicher Schlamm zurückbleibt.

Ein anderes Verfahren zur Alaungewinnung wurde ebenfalls schon früh betrieben und wird schon von Agricola und Libavius beschrieben. Man verwendet dazu den Alaunschiefer, welcher hauptsächlich in der Silur- und Devonformation vorkommt und ein fein vertheilten Schwefelkies und Bitumen enthaltender Thonschiefer ist, und die Alaunerde, die ähnlich zusammengesetzt und von erdiger Beschaffenheit ist; sie kommt mit Braunkohle zusammen vor.

Die Erze werden in Haufen geschichtet und lässt man sie entweder verwittern, was längere Zeit in Anspruch nimmt, oder man röstet sie, wobei man, namentlich bei dichten Schiefern, einen Verwitterungsprocess vorhergehen lässt. In beiden Fällen wird der Schwefelkies oxydirt und es bilden sich freie Schwefelsäure und Eisensulfat, welche beide auf den Thon einwirken und Aluminiumsulfat erzeugen, das mit Wasser ausgelaugt wird. Dass die so erhaltene Rohlauge beim Eindampfen nicht krystallisirt, sondern nur auf Zusatz eines Alkalis, war schon früh bekannt; Agricola und Libavius geben an, dass man die Lauge mit gefaultem Urin versetze, um, wie der letztere sagt, vorhandenen Vitriol abzuscheiden. Der damals fabricirte Alaun muss demnach zum grossen Theil Ammoniakalaun gewesen sein; dies wird bestätigt durch Kunkel, welcher in seinem „Laboratorium chymicum“ ausdrücklich sagt, der Alaun enthalte flüchtiges Laugensalz. Statt des Urins wandte

man aber auch Potasche an, und Hoffmann gab 1722 eine Erklärung für diesen Zusatz, welche bis zum Ende des letzten Jahrhunderts als richtig galt; er sagt, die Rohlauge krystallisire deshalb nicht, weil sie zu sauer sei und ausserdem eine fette, schweflige Beimischung enthalte, welche erst durch das Alkali entfernt werden müsste. Damals und noch lange nachher glaubte Niemand, dass Alkali ein wesentlicher Bestandtheil des Alauns sei und um so weniger, als man auch öfters Alaun, ohne solches zuzusetzen, erhielt; man wusste damals noch nicht, dass Kaliumverbindungen im Mineralreiche vorkommen. Bergman und Scheele, welche recht gut wussten, dass der Alaun Kalium enthält, hielten es für eine Verunreinigung. Als Marggraf dann zeigte, dass reine Alaunerde und Schwefelsäure nur, wenn ein Alkali hinzukommt, Alaun bilden, schloss Lavoisier, dass die Basis dieses Salzes keine einfache ist, sondern Alaunerde mit fixem Alkali verbunden, welche Ansicht jedoch keinen Anklang fand, bis 1797, als Chaptal und Vauquelin bewiesen, dass das Kalium wesentlich ist; der letztere zeigte auch, dass es durch Ammoniak vertreten werden könne und dass, wenn man aus thonerdehaltigen Mineralien mit Schwefelsäure Alaun erhalte, dies ein Beweis sei, dass sie Kalium enthalten.

Die Rohlauge enthält wesentlich Sulfate des Aluminiums und Eisens; je länger das Erz in Haufen gelegen hat, oder je länger man die Lauge aufbewahrt, ehe man sie weiter verarbeitet, um so weniger Eisenvitriol (Ferrosulfat) enthält sie, da derselbe durch den Sauerstoff in Ferrisulfat verwandelt wird. Man dampft sie zunächst ein und lässt klären, wobei sich basisches Ferrisulfat ausscheidet; die klare Lauge wird in Krystallisationsgefässe gebracht, um Eisenvitriol auskrystallisiren zu lassen, dann dampft man sie wieder ab, um weiteres Eisensalz zu entfernen, und erhält eine Lösung von etwa 1,4 specif. Gew., die Aluminiumsulfat und wenig Ferrisulfat enthält.

Um aus dieser Lösung Alaun zu erhalten, setzt man Kaliumsalze zu, welche, da das Doppelsalz schwer löslich ist, dasselbe aus einer concentrirten Lösung sofort abscheiden. Man wendet entweder Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid an; das erstere giebt natürlich sofort Alaun neben Eisenkaliumsulfat, das in der Mutterlauge bleibt, wodurch Schwefelsäure und Kalium verloren gehen. Nimmt man Kaliumchlorid, so fällt ebenfalls Alaun nieder, aber Aluminiumchlorid geht in Lösung; ist jedoch Ferrisulfat vorhanden, so entstehen Kaliumsulfat und leicht lösliches Ferrichlorid. Man wendet daher am zweckmässigsten ein Gemisch der beiden Kaliumsalze an in verschiedenen Verhältnissen, welche sich nach der Zusammensetzung der Lauge richten. Als Kaliumsalz dient gewöhnlich das rohe Kaliumchlorid von Stassfurt; man setzt es in wenig heissem Wasser gelöst der Rohlauge in den „Mehlkästen“ zu und lässt unter Umrühren erkalten, wobei sich „Alaunmehl“ in kleinen Kryställchen ausscheidet. Dasselbe wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen und die ersten Waschwässer wieder

in die Siedepfannen gebracht, während die letzten Waschwässer zum Waschen des rohen Alaunmehls verwandt werden. Das gereinigte Mehl wird dann in kochendem Wasser gelöst und die Lösung in aus dünnen Brettern zusammengefügte und leicht aus einander nehmbare Fässer gebracht, in denen sich der Alaun in den grossen Krystallen absetzt, wie man sie im Handel verlangt.

In England wird Alaun in grossen Mengen nach dem Verfahren von P. Spence gewonnen. Man benutzt dazu den über der Steinkohle liegenden, schwarzen, bituminösen Thonschiefer, der in Haufen von etwa 1,5 m Höhe langsam geröstet wird. Die Masse, welche dadurch ziegelroth und leicht zerreiblich wird, bringt man in grosse, bedeckte Gefässe und lässt sie mit Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,35 etwa zwei Tage lang bei 110° digeriren, indem man die Kessel durch Feuer erhitzt und zugleich Dampf aus einem mit Gaswasser gespeisten Kessel einbläst. Die flüchtigen Ammoniakverbindungen, wie das Carbonat und Sulfid, verflüchtigen sich und werden in das Sulfat verwandelt; um die zurückbleibenden, nicht flüchtigen Ammoniumsalze zu zersetzen, setzt man Kalk zu dem Rückstande im Kessel. Es ist bei diesem Verfahren nicht nöthig, erst Säure und dann Ammoniak einwirken zu lassen; so lange Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist, zersetzt dieselbe das durch das Rösten aufgelockerte Aluminiumsilicat. Die Lösung des Ammoniakalauns fliesst in Cisternen, wo sie bis zum Erkalten umgerührt wird, um „Alaunmehl" zu erhalten, das man abtropfen lässt und dann in ein trichterartiges Gefäss bringt, in welches von unten Dampf einströmt, und zwar in solchem Verhältniss, dass der Dampf vollständig condensirt wird, bis Alles gelöst ist. In einer halben Stunde kann man so bis zu vier Tonnen Alaun lösen. Die Lösung lässt man in Bleicisternen sich klären und darauf in Krystallisationsfässern eine Woche stehen; man nimmt die Dauben aus einander und findet einen Cylinder von Alaun, den man wieder eine Woche stehen lässt, und dann eine Oeffnung in den Boden schlägt, um die Mutterlauge ablaufen zu lassen. Man erhält so in jedem Gefässe drei Tonnen grosser Krystalle, welche häufig eine Amethystfarbe, wie eisenhaltiger Alaun, haben, aber ganz eisenfrei sind. Die Färbung ist jedenfalls durch organische Verbindungen bedingt und wird wahrscheinlich durch das im Gaswasser enthaltene Anilin erzeugt.

Seitdem das Stassfurter Kaliumchlorid so billig zu haben ist, wird kaum noch Ammoniakalaun dargestellt, sondern man setzt zu der Auflösung des Aluminiumsulfats Kaliumsulfat, das man aus Kaliumchlorid auf dieselbe Weise darstellt, wie Natriumsulfat aus Kochsalz; gewöhnlich wendet man dazu das Verfahren von Jones und Walsh an (§ 77).

Ausser diesen hier erwähnten Methoden kennt man noch viele andere, um aus Thonschiefern, Thon, Hochofenschlacken und anderen [illegible]iniumhaltigen Materialien Alaun zu fabriciren. Dieselben finden

sich beschrieben in dem schon öfters citirten „Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie“.

Kali- und Ammoniakalaun finden vielfache Verwendungen; häufig werden sie auch durch Aluminiumsulfat ersetzt. Sie dienen als Beizmittel in der Färberei, zur Darstellung von Lackfarben, zum Leimen von Papier und als antiseptische Mittel, namentlich zur Aufbewahrung von Leim, Häuten u. s. w.

(247) Kaliumalaun, $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24 H_2O$, kommt in gewöhnlich faserigen oder mehligen Krusten oder Massen als Auswitterung auf Alaunschiefer und in vulcanischen Districten vor, wo er durch die Einwirkung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff auf Trachyt und Lava entsteht. Wo das Vorkommen erheblich ist, wie bei Neapel und auf Sicilien, stellt man reinen Alaun daraus dar.

Der Kaliumalaun hat das specif. Gew. 1,924 (Kopp), krystallisirt in durchsichtigen, regelmässigen Octaëdern, welche öfters Andeutungen der Flächen des Würfels oder des Dodekaëders zeigen. Seine Lösung schmeckt süsslich zusammenziehend und reagirt sauer.

100 Thle. Wasser lösen (Poggiale):

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°
$K_2Al_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$ . .	3,9	9,5	15,1	22,0	30,9	44,1

bei	60°	70°	80°	90°	100°
$K_2Al_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$ . .	66,6	90,7	134,5	209,3	357,5

In Alkohol ist er unlöslich; an der Luft wird die Oberfläche matt und weiss, was nicht von einem Wasserverlust herrührt, sondern durch Aufnahme von Ammoniak bedingt ist, wodurch ein basisches Sulfat entsteht.

Lässt man Alaun über Schwefelsäure stehen oder erhitzt ihn auf 61°, so verliert er 18 Mol. Wasser (Graham). Bei 92° schmilzt er in seinem Krystallwasser und verliert bei 100° langsam, beim stärkeren Erhitzen rasch unter Aufblähen alles Wasser und bildet den „gebrannten Alaun“, eine poröse Masse, welche sich nur langsam, aber vollständig wieder in Wasser löst. Durch Schmelzen von Thonerde mit saurem Kaliumsulfat erhält man wasserfreien Alaun in kleinen, sechsseitigen Krystallen, welche beim Ausziehen der Schmelze mit heissem Wasser zurückbleiben.

(248) Neutraler und basischer Alaun. Setzt man zu einer Alaunlösung vorsichtig ein Alkali, so entsteht ein Niederschlag, der anfänglich beim Umrühren verschwindet und erst auf weiteren Zusatz bestehen bleibt. Eine Lösung, in welcher der Niederschlag noch gerade gelöst wird, reagirt neutral und wird in der Technik neutraler Alaun genannt. Man benutzt sie in der Färberei, da sie leicht Thon-

erde abgiebt und eisenfrei ist, weil das Alkali zuerst etwa im Alaun vorhandenes Eisensulfat zersetzt. Lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so bilden sich Krystallkrusten, welche neben Kaliumsulfat das basische Salz $Al_2(SO_4)_3 + Al_2(OH)_6$ enthalten. Wird die Lösung über 40° erhitzt, so bildet sich gewöhnlicher Alaun und ein Niederschlag von $K_2SO_4 + Al_2SO_4(OH)_4$, welcher die Zusammensetzung des Alunits von Tolfa ist. Erhitzt man eine basische Alaunlösung in zugeschmolzenen Röhren auf 230°, so erhält man diese Verbindung in Krystallen (A. Mitscherlich).

Lösungen, welche wenig basischen Alaun enthalten, geben beim freiwilligen Verdampfen würfelförmige Krystalle, welche Sieffert 1772 zuerst beobachtete, als er Alaun mit Kalkmilch kochte. Der „cubische“ Alaun hat dieselbe Zusammensetzung wie der gewöhnliche octaëdrische, und erhitzt man eine mit wenig Alkali versetzte Lösung über 40°, so scheidet sich nur der letztere, aber keine Würfel aus. Der römische, aus Alunit gewonnene Alaun kommt im Handel oft in Würfeln vor.

Wenn man Alaun mit Zucker oder Kienruss glüht und die Masse in einem verschlossenen Gefässe erkalten lässt, so erhält man ein Präparat, das sich an der Luft entzündet. Die Geschichte dieses Körpers ist sehr merkwürdig. Der französische Chemiker Homberg wurde 1681 von einer vornehmen Persönlichkeit ersucht, aus menschlichen Excrementen ein geruchloses, weisses Oel darzustellen, welches Quecksilber zum feinsten Silber fixire. Die Vorschrift war, dass nur die Excremente Solcher dazu brauchbar seien, welche nichts als feines Weissbrot und Champagner genössen. Homberg gelang es nicht, unter Zusatz mannigfaltiger Substanzen das gewünschte Präparat zu gewinnen; er beobachtete jedoch, dass der Rückstand in der Retorte sich manchmal an der Luft entzündete. Diese Beobachtung vernachlässigte er damals, und erst 1711, als er wieder zufällig daran erinnert wurde, suchte er die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen dieses Präparat sich bildet, und fand, dass dazu ein Zusatz von Alaun nothwendig ist. Er bezeichnete es als einen „Phosphorus“; aber bald wurde ihm der passendere Name „Pyrophorus“ beigelegt, der später auf alle Körper, die sich von selbst an der Luft entzünden, übertragen wurde. L. Lemery zeigte 1714, dass zur Darstellung des Pyrophors die Excremente durch viele andere thierische Stoffe ersetzt werden können, und 1760 fand Le Jay de Savigny, dass man statt Alaun auch Glaubersalz oder schwefelsaures Kali anwenden könne. Ueber die Ursache der Selbstentzündlichkeit wurden verschiedene Ansichten aufgestellt; die richtige Erklärung wurde 1777 von Scheele gegeben; nach ihm sind zur Darstellung des Pyrophors Kohle, Kali und Schwefelsäure nothwendig, welche beim Glühen eine Schwefelleber bilden; er zeigte, dass die Entzündung nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Feuerluft (Sauerstoff) stattfindet. Andere Chemiker waren mit dieser

Erklärung nicht einverstanden und stellten andere Ansichten auf, und nach der Entdeckung der Alkalimetalle glaubte man, dass der Pyrophor solche im freien Zustande enthalte, was bald widerlegt wurde; wir wissen jetzt, dass die Selbstentzündlichkeit darauf beruht, dass das Präparat Kaliumsulfid enthält, welches durch die Kohle und die Thonerde äusserst fein vertheilt ist, weshalb es an feuchter Luft sich so rasch oxydirt, dass Entzündung eintritt.

Rubidium und Cäsium bilden ebenfalls Alaune, welche sehr schwer löslich sind und daher zur Trennung dieser Metalle unter sich und von Kalium benutzt werden (§ 53).

(249) Ammoniumalaun, $Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24\,H_2O$, ist dem Kaliumalaun äusserst ähnlich und hat das specif. Gew. 1,626; beim Erhitzen verliert er erst Wasser und beim Glühen hinterlässt er reine Thonerde.

100 Thle. Wasser lösen (Poggiale):

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°
$Al_2(NH_4)_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$ . .	5,2	9,1	13,6	19,3	27,3	36,5

bei	60°	70°	80°	90°	100°
$Al_2(NH_4)_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$ . .	51,5	72,0	103,0	187,8	422,0

Natriumalaun, $Al_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 24\,H_2O$. Man glaubte früher, dass die schwefelsaure Thonerde sich nicht mit schwefelsaurem Natron zu einem Alaun verbände, bis Zellner 1816 den Natronalaun darstellte. Er ist viel leichter löslich als die beiden anderen Alaune, hat das specif. Gew. 1,6, verwittert an der Luft, verliert schon bei 40 bis 50° alles Wasser und hinterlässt einen leicht löslichen Rückstand.

E. Augé [1]) bestreitet die Richtigkeit der bisherigen Angaben über Verwittern des Natriumalauns und betont, dass derselbe sich mehrere Monate unzersetzt aufbewahren lasse. Nach Augé beträgt die Löslichkeit der Verbindung 51 Thle. in 100 Thln. Wasser von 16°. Eine Lösung kann beliebig lange gekocht werden, ohne Einbusse der Krystallisationsfähigkeit des Alauns.

Thalliumalaun, $Al_2(SO_4)_3 + Tl_2SO_4 + 24\,H_2O$. Die Aehnlichkeit des Thalliums mit den Alkalimetallen, welche schon früher besprochen wurde, giebt sich auch dadurch kund, dass es einen Alaun bildet; derselbe krystallisirt in glänzenden Octaëdern oder Würfeloctaëdern.

Silberalaun, $Al_2(SO_4)_3 + Ag_2SO_4 + 24\,H_2O$. Das Silber schliesst sich, wegen des Isomorphismus verschiedener seiner Salze mit den entsprechenden des Natriums, an die Alkalimetalle an und bildet eben-

[1]) Compt. rend. 110, 1139.



falls einen Alaun, den man erhält, wenn man Silbersulfat und Aluminiumsulfat mit etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, bis sich das erstere Salz gelöst hat. Beim Erkalten bilden sich Octaëder, welche durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt werden[1]).

Ausser den hier beschriebenen kennt man noch eine Reihe anderer Alaune, in welchen das Aluminium durch die isomorphen Metalle. Eisen, Mangan oder Chrom ersetzt ist. In der Praxis hat sich für diese Verbindungen eine eigenthümliche Nomenclatur eingebürgert. Wenn in dem Namen kein dem Aluminium isomorphes Metall angedeutet ist, wie in den oben beschriebenen Alaunen, so ist derselbe stets ein Aluminiumalaun. Eisenalaun, Manganalaun oder Chromalaun dagegen bedeuten in der Regel die Kaliumdoppelsulfate dieser Metalle; nur, wenn das Kalium durch andere Metalle vertreten ist, führt man die Namen der beiden Metalle an, wie Ammoniumchromalaun u. s. w.

Die Selensäure bildet ebenfalls eine Reihe von Alaunen von der allgemeinen Formel $\overset{VI}{Me_2}(SeO_4)_2 + Me_2SeO_4 + 24\,H_2O$.

(250) Aluminiumnitrat, $Al_2(NO_3)_6$, erhält man durch Auflösen des Hydroxyds in Salpetersäure; dampft man die Lösung unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure ein, so erhält man beim Erkalten Prismen von $Al_2(NO_3)_6 + 15\,H_2O$, die sehr zerfliesslich sind. Das Salz zersetzt sich schon bei 150° unter Zurücklassung reiner Alaunerde (Deville), weshalb man diese Reaction benutzt, um Aluminium von Calcium und Magnesium, deren Nitrate beständiger sind, zu trennen. Eine Lösung des normalen Nitrats erhält man durch genaues Ausfällen einer Bleinitratlösung mit Aluminiumsulfat; man benutzt dieselbe als Beize im Alizarindruck.

Phosphate des Aluminiums.

(251) Normales Aluminiumorthophosphat, $Al_2(PO_4)_2$, erhält man als gallertartigen Niederschlag, wenn man eine neutrale Lösung von Alaunerde mit phosphorsaurem Natron fällt. Es ist in Alkalien und Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure löslich. Erhitzt man eine concentrirte, mit überschüssiger Phosphorsäure versetzte Lösung von Natriumaluminat auf 250°, so erhält man das normale Phosphat in kleinen hexagonalen Prismen, welche selbst bei Weissgluth nicht schmelzen und in Salzsäure unlöslich sind[2]). Setzt man Ammoniak zu der Lösung des gefällten Salzes in Salzsäure, so scheidet sich das basische Salz $3\,Al_2(OH)_3PO_4 + Al_2(OH)_6$ aus; dasselbe kommt mit 9 Mol. Wasser krystallisirt als Wavellit vor. Ausser diesem finden sich noch andere basische Phosphate und Doppel-

[1]) Church und Northcote, Chem. News 9, 155. — [2]) Schulten, Compt. rend. 98, 1583.



phosphate des Aluminiums im Mineralreiche vor, von welchen der als Edelstein geschätzte, aus Persien kommende Türkis zu nennen ist. Derselbe ist ein durch Kupferoxyd blau bis grün gefärbtes basisches Salz, $Al_2(PO_4)(OH)_3 + H_2O$. Statt dieses echten oder orientalischen Türkis wird auch der Odontolit verwendet, welcher aus durch Eisenphosphat blau gefärbten, fossilen Knochen besteht.

Silicate des Aluminiums.

(252) Wie schon erwähnt, bilden die verschiedenen Silicate des Aluminiums in Verbindung mit anderen kieselsauren Salzen den Hauptbestandtheil der festen Erdkruste. Ihre Menge ist fast unzählbar und es sollen hier nur einige von allgemeinerem Interesse erwähnt werden.

Topas, $Al_2SiO_4Fe_2$, kommt im Granit, Gneiss und Glimmerschiefer vor und bildet rhombische Prismen, welche farblos oder gewöhnlich weingelb bis dunkelgelb sind. Die schönsten Topase finden sich im Ural, in Sibirien und in Brasilien. Die gemeineren Arten, welche nicht selten sind, verwendet man statt Smirgel als Polirmittel.

Der Beryll, $BeAl_2Si_6O_{18}$, dessen durchsichtige, durch Chromoxyd schön grün gefärbte Varietät der Smaragd ist, wurde schon unter Beryllium beschrieben.

Der edle Granat, $(MgFe)_3Al_2Si_3O_{12}$, welcher, wie die anderen Glieder der Granatgruppe, im regelmässigen System krystallisirt und das Dodekaëder als vorherrschende Form zeigt, durchsichtig und je nach der Menge des Eisens hellgelb bis dunkelroth (Karfunkel) gefärbt ist.

Der Lasurstein (*lapis lazuli*) ist ein schwefelhaltiges Doppelsilicat von Aluminium und Natrium, das wegen seiner prachtvoll blauen Farbe schon früh hochgeschätzt wurde. Er krystallisirt in Dodekaëdern, kommt aber gewöhnlich in derben Massen vor, findet sich in Centralasien, Sibirien, Persien, China u. s. w. und wird zu Schmucksachen, kostbaren Vasen u. s. w. verarbeitet; in Pulverform wurde er als prachtvolle Farbe, die Ultramarin genannt und mit Gold aufgewogen wurde, benutzt. Dasselbe wird jetzt in grossen Mengen fabrikmässig dargestellt.

Ultramarin.

(253) Schon 1814 beobachtete Tessaert die Bildung einer blauen Farbe in seinem Sodaofen in Saint-Gobain und Vauquelin zeigte, dass dieselbe mit Lasurstein identisch ist. Es wurde dann 1824 in Frankreich ein Preis ausgesetzt für die Entdeckung einer praktischen Methode zur Gewinnung dieser Farbe; die Aufgabe wurde 1828 gleich-

zeitig von Guimet[1]) und Christian Gmelin gelöst und der letztere veröffentlichte sein Verfahren [2]).

Seit dieser Zeit hat sich die Ultramarinindustrie rasch entwickelt. Ihr Hauptsitz ist Deutschland, das 1872 6580000 kg producirte, während die Gesammtproduction 8585000 kg betrug. Während 1829 das Kilogramm noch 480 Mk. kostete, wird es jetzt zu 1 Mk. und selbst billiger verkauft.

Im Handel kommen verschiedene Sorten Ultramarin vor, welche in zwei Hauptclassen zerfallen.

Kieselarmes Ultramarin erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von weissem Thon mit Glaubersalz und Kohle oder Soda, Schwefel und Kohle in Tiegeln, welche in Oefen erhitzt werden. Statt der Kohle wird auch Theerasphalt oder Colophonium angewandt. Hierbei entsteht zuerst eine farblose Verbindung, das weisse Ultramarin, welches sich aber bald grün färbt. Das so erhaltene grüne Ultramarin, welches man ebenfalls als Farbe vielfach benutzt, wird dann fein gebrannt, indem man es mit Schwefel mischt, denselben entzündet und bei Luftzutritt verbrennen lässt, wobei sich das Product schön rein blau färbt. Auch durch Einwirkung einer Schwefelleberlösung (§ 48) auf die ursprüngliche Schmelze bildet sich Ultramarin [3]).

Kieselreiches Ultramarin gewinnt man gewöhnlich durch Erhitzen von reinem Thon mit gemahlenem, fein geschlämmtem Quarzsand, Soda, Schwefel und Colophonium in Muffelöfen, wobei sogleich ein blaues Product entsteht, welches je nach der Menge der zugesetzten Kieselerde einen mehr oder weniger rothen Stich zeigt. Die verschiedenen Arten des grünen und des blauen Ultramarins werden mit Wasser fein gemahlen und geschlämmt und so die Handelssorten erhalten.

Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger Ultramarinsorten.

	Grünes	Blaues	
		Kieselarmes	Kieselreiches
SiO_2	38,52	37,90	40,77
Al_2O_3	28,94	29,30	23,74
Na_2O	22,68	22,60	18,54
S	8,30	7,86	13,58
Thonrückstand	1,94	2,36	3,61
	100,38	100,02	100,24

[1]) Ann. chim. 46, 431. — [2]) Württemb. Abhandl. 2 (1828), 191. F. Wolf (Original-Mittheilung Meissen, vergl. Chem. Centralbl. 1890, S. 687) bezeichnet Aug. Köttig, Arcanist der königl. Porcellanmanufactur Meissen, als Erfinder des Ultramarins. — [3]) Knapp, Journ. f. prakt. Chem. [2] 32, 375; 34, 328.

Ein Theil des Schwefels ist als Sulfit und Thiosulfat vorhanden, welche aber unwesentliche Bestandtheile sind (Heumann). Säuren zersetzen alle Ultramarinsorten, wobei sich gallertartige Kieselsäure und fein vertheilter Schwefel abscheiden, während Schwefelwasserstoff entweicht.

Guckelsberger stellt für kieselarmes Ultramarin die Formel:

$$\begin{matrix} S_3 < \begin{matrix} Si_6 Al_6 Na_7 O_{26} \\ Si_6 Al_6 Na_6 O_{23} \end{matrix} \\ S_3 < \begin{matrix} Si_6 Al_6 Na_6 O_{23} \\ Si_6 Al_6 Na_7 O_{26} \end{matrix} \end{matrix}$$

und für kieselreiches Ultramarin die Formel:

$$\begin{matrix} S_3 < \begin{matrix} Si_6 Al_4 S_2 Na_7 O_{21} \\ Si_6 Al_4 S_2 Na_6 O_{20} \end{matrix} \\ S_3 < \begin{matrix} Si_6 Al_4 S_2 Na_6 O_{20} \\ Si_6 Al_4 S_2 Na_7 O_{21} \end{matrix} \end{matrix}$$

auf. Das kieselarme Ultramarin wird auch durch kalte Alaunlösung entfärbt, welcher das kieselreiche um so besser widersteht, je mehr Kieselsäure es enthält; man benutzt das letztere daher in solchen Fällen, wo es mit Aluminiumsalzen in Berührung kommt, wie beim Bläuen des Papiers und im Kattundruck. Ausgedehnte Anwendung finden die verschiedenen Ultramarinsorten in der Malerei, als Anstrichfarben, im Tapetendruck u. s. w.

Neuerdings stellt man auch violettes und rothes Ultramarin dar. Das erstere bildet sich, wenn man bei der Darstellung des blauen, reichlich Luft zutreten lässt; die Masse wird dann erst violett; bei weiterer Oxydation färbt sie sich rosa und zuletzt wird sie weiss. Erhitzt man sie dann wieder mit Kohle, so gehen die umgekehrten Farbenerscheinungen vor sich [1]).

Rothes Ultramarin erhält man auch, indem man das violette auf 130 bis 150° erhitzt und den Dämpfen von Salpetersäure aussetzt. Starke Salpetersäure erzeugt Rosa und verdünnte Säure ein mehr oder weniger tiefes Roth. Ferner bildet es sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Luft auf blaues Ultramarin. Dabei tritt Natrium aus und Sauerstoff ein [2]). Salzsäure zersetzt es unter Freiwerden von Schwefeldioxyd. Bei weiterer Einwirkung von Säuredämpfen entsteht gelbes Ultramarin, welches beim Erhitzen im Wasserstoffstrome sich wieder blau färbt.

Silberultramarin. Wenn man blaues Ultramarin mit Silbernitratlösung erhitzt, so wird das Natrium durch Silber ersetzt und man erhält ein gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskope in dunkel citronengelben, glashellen Körnchen erscheint. Salzsäure zersetzt es leicht unter Ausscheidung von Kieselsäure, Silberchlorid, Silbersulfid und Schwefel, welche letzteren im Verhältniss von $4\,AgCl : Ag_2S : S$

---

[1]) E. Guimet, Bull. Soc. chim. 29, 93. — [2]) Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1854.

stehen. Kocht man es mit Kochsalzlösung, so werden zwei Drittel des Silbers durch Natrium ersetzt und es bildet sich Natriumsilberultramarin, ein schön grünes Pulver, das beim Erhitzen blau wird und von Säuren unter Abscheidung von Silbersulfid zersetzt wird.

Kaliumultramarin, welches man bis jetzt nicht direct darstellen konnte, entsteht beim Erhitzen von Silberultramarin mit Kaliumchlorid oder besser mit Kaliumjodid. Zur Reinigung zieht man die Schmelze mit Wasser und Kaliumcyanidlösung aus. Es ist ein prächtig lasurblaues Pulver, das beim Erhitzen mit Silbernitratlösung wieder in Silberultramarin übergeht. Aehnlich hat Heumann Lithiumultramarin dargestellt, welches ebenfalls eine sehr schöne blaue Farbe hat.

Derselbe fand ferner, dass das oben erwähnte weisse Ultramarin durch Erhitzen von Hauyn im Wasserstoffstrome erhalten wird. Dieses Mineral, welches im regelmässigen System krystallisirt und ein vulcanisches Product ist, hat die Formel $2\,Na_2Al_2(SiO_4)_2 + Na_2SO_4$; das Natrium ist in wechselnder Menge durch Calcium vertreten. Hieraus und aus den oben erwähnten Beobachtungen hat Heumann eine Formel für den Hauptbestandtheil des blauen Ultramarins abgeleitet, welche sein Verhalten, wie die Zersetzung durch Salzsäure einfach erklärt [1]:

$$2\,Na_2Al_2(SiO_4)_2 + Na_2S_2 + 18\,HCl$$
$$= 6\,NaCl + 2\,Al_2Cl_6 + 4\,Si(OH)_4 + H_2S + S.$$

Die Entstehung des Ultramarins aus Thon und die Beziehungen desselben zu dieser Mineralgruppe gehen aus folgender Zusammenstellung hervor [2]:

Kaolin, $H_2Al_2Si_2O_8 . H_2O$,
Kaolin mit Na_2CO_3 geglüht (Nephelin): $Na_2Al_2Si_2O_8$,
Hauyn: $2\,Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2SO_4$,
Weisses Ultramarin: $2\,Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2S$,
Blaues Ultramarin: $2\,Na_2Al_2Si_2O_8 . Na_2S_2$,
Sodalith: $3\,Na_2Al_2Si_2O_8 . 2\,NaCl$.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3. Aluminium verbindet sich mit Schwefel bei Rothgluth zu einer dunkeln, zusammengesinterten Masse, welche unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Wasser zersetzt es in Schwefelwasserstoff und Aluminiumhydroxyd.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **199**, 253; **201**, 262; **203**, 174. — [2]) K. Heumann, ibid. **233**, 224.

Erkennung und Bestimmung des Aluminiums.

(254) Die Aluminiumverbindungen ertheilen der Gasflamme keine Färbung. Das Funkenspectrum ist von Thalén, Kirchhoff und Lecoq de Boisbaudran untersucht worden. Es enthält eine Anzahl heller, aus nahe an einander liegenden Linien bestehender Streifen, von welchen die mit den Wellenlängen 6423 und 6425 im Roth, sowie 4661 und 4662 im Blau am hellsten sind. Ausserdem ist es charakteristisch durch im Ultraviolett auftretende Linien, welche sich weit über das unter gewöhnlichen Umständen sichtbare Spectrum erstrecken, aber sichtbar werden, wenn man es auf eine stark fluorescirende Oberfläche fallen lässt (Stokes).

Das Aluminium kommt fast immer mit Sauerstoff verbunden vor; die meisten dieser Verbindungen sind unlöslich in Wasser; viele derselben werden aber durch Salzsäure angegriffen, wobei Aluminium in Lösung geht. Die, welche der Wirkung der Säure widerstehen, werden durch Zusammenschmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und dann durch Salzsäure zersetzt. Korund, Spinell und einige andere Mineralien werden auf diese Weise nicht angegriffen; um das darin enthaltene Aluminium in Lösung zu bringen, muss man sie mit saurem Kaliumsulfat zusammen schmelzen.

Von allen anderen Metallen lässt sich das Aluminium leicht trennen, da es nicht aus seinen Lösungen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird, während Ammoniak und Ammoniumsulfid es vollständig fällen, wodurch es von den Alkalimetallen und Metallen der alkalischen Erden getrennt werden kann. Von den meisten anderen durch Schwefelammonium fällbaren Metallen unterscheidet es sich dadurch, dass sein Hydroxyd in Aetzalkalien löslich ist. Diese Eigenschaft theilt es mit den Hydroxyden des Zinks, Chroms und Berylliums. Das erstere wird aus der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, während Chromhydroxyd nur in der Kälte löslich ist und beim Kochen ausfällt. Versetzt man die von beiden durch Filtration getrennte Lösung mit Salzsäure und dann mit Ammoniak, so fällt Thonerde aus; dieselbe kann Berylliumhydroxyd enthalten, welches man durch kohlensaures Ammoniak ausziehen kann (§ 143)[1]).

Zur quantitativen Bestimmung fällt man das Aluminium fast stets als Hydroxyd, das man nach dem Trocknen durch Glühen in das Oxyd überführt.

Das Atomgewicht wurde zuerst 1812 von Berzelius bestimmt, welcher fand, dass 100 Thle. des wasserfreien Sulfates 29,934 Thle. reine Alaunerde hinterlassen, woraus sich das Atomgewicht 27,1 be-

[1]) Ueber Trennung des Aluminiums von anderen Metallen auf elektrolytischem Wege vergl. A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 3. Aufl.

rechnet [1]). Durch Ueberführung des Metalles in das Oxyd kam Tissier [2]) zu der Zahl 27,4, und denselben Werth erhielt Dumas durch Analyse des Chlorides [3]).

Terreil dagegen fand durch Lösen des reinen Metalles in Salzsäure und Messen des Wasserstoffs die Zahl 27,0 [4]). Zu demselben Werth gelangte Malèt, indem er Aluminium in Natronlauge löste, wobei er zeigte, dass der im Metall occludirte Wasserstoff wegen seiner geringen Menge das Resultat nicht merklich beeinflusst [5]), und Baubigny erhielt durch Erhitzen des reinen Sulfates ebenfalls die Zahl 27,0 [6]).

Glas, Porcellan und Thonwaaren.

(255) Die in der Natur vorkommenden Silicate sind fast alle krystallisirt und unterscheiden sich dadurch von den künstlich dargestellten, welche amorph sind, und zu denen Glas, Porcellan und die verschiedenen Arten der Thonwaaren gehören.

Glas.

Die Glasbereitung scheint eine Erfindung der Aegypter zu sein, obwohl die Schriftsteller des Alterthums sie den Phöniziern zuschreiben. Die Bauwerke Aegyptens, in welchen Gefässe von farblosem und gefärbtem Glase gefunden wurden, sind älter als die Periode, in welcher die Phönizier sich mit der Bereitung von Glas beschäftigten, und die letzteren scheinen sich vielmehr hauptsächlich mit der Einfuhr ägyptischen Glases, für dessen Bereitung Theben berühmt war, in andere Länder befasst zu haben.

Auf den Monumenten Thebens und Beni Hassans, welche gegen 2400 v. Chr. errichtet worden sind, finden wir die Kunst des Glasblasens bildlich dargestellt, und aus den dort gefundenen Gegenständen geht hervor, dass die Aegypter die Kunst des Glasschleifens, Schneidens, seine künstliche Färbung und die Nachahmung von Edelsteinen verstanden haben.

So ist uns aus dem 17. Jahrhundert v. Chr. eine gläserne Urne erhalten, auf deren weisser, hellblauer und dunkelblauer Verzierung sich der Ring des Pharaonen Thutmosis findet, und aus dem 15. Jahrhundert haben wir eine mit eingeschliffener, hieroglyphischer Inschrift versehene Schmuckperle, der Königin Ramaka geweiht.

Aristophanes ist der erste griechische Schriftsteller, welcher Glas „τὴν ὕαλον“ erwähnt; in seinen „Wolken“ spielt er auf eine Glaslinse an, welche als Brennglas diente.

---

[1]) Pogg. Ann. 8, 187. — [2]) Compt. rend. 46, 1105. — [3]) Ann. Chim. Phys. 55, 129. — [4]) Bull. Soc. chim. 31, 153. — [5]) Proc. Roy. Soc. 30, 329, 574. — [6]) Compt. rend. 97, 1369.

Bei den Römern wird das ägyptische Glas zuerst von Cicero genannt; zu Augustus' Zeit war es schon sehr beliebt, unter Aurelius wurde es mit einer Eingangssteuer belegt.

In Europa bestanden schon früh Glashütten in Italien, Frankreich und Spanien, welche indessen nur Gegenstände für den täglichen Gebrauch lieferten, erst nach der Einführung ägyptischer Arbeiter in Rom wurde auch da eine feinere Waare angefertigt. Unter Tiberius herrschte schon ein reges Streben nach Verbesserungen, und zur Zeit Nero's producirten die römischen Hütten Werke von hohem Werth.

Nach Plinius benutzte man zur Darstellung des Glases ägyptische Soda und Sand, und er giebt an, dass in Indien auch Bergkrystall dazu verwendet werde. Am geschätztesten war zu seiner Zeit dasjenige Glas, welches dem Krystall an Farblosigkeit am nächsten kommt, was leicht verständlich ist, da die zur Darstellung des Glases benutzten Materialien fast immer färbende Metalloxyde enthalten, weshalb ein farbiges Glas leichter zu erhalten war als ein farbloses, bei dessen Darstellung schon damals Braunstein als Entfärbungsmittel zugesetzt wurde. Gefärbte Gläser wurden aber auch absichtlich dargestellt, wie Plinius ausdrücklich bemerkt, und Analysen antiken Glases ergaben, dass man damals zum Färben dieselben Materialien benutzte, welche noch heute dazu dienen.

Nach dem Sturze des weströmischen Reiches wurde Byzanz der Hauptsitz der Glasindustrie. Constantin I. zog noch 330 Arbeiter aller Orten aus Osten und Westen dahin, und fast ein halbes Jahrtausend versah Byzanz den Weltmarkt mit Glasgeräthen; aber als das oströmische Reich zerfiel, wanderten die Glasmacher aus, und Venedig wurde ihr Anziehungspunkt; denn die Regierung gab sich alle Mühe, die Industrie zu heben. Angeblich wegen Feuersgefahr wurden 1289 die Hütten nach Murano verlegt, wo sich eine Glasmacherkunst entwickelte, welche im 16. und 17. Jahrhundert zur höchsten Blüthe gelangte und ihre grössten Meisterwerke schuf. Gegen 8000 Menschen waren damals in den Fabriken beschäftigt; 1490 übernahm der Präsident des Raths der Zehn die Oberaufsicht über die Hütten, die er „wie seinen Augapfel liebte". Damit die Geheimnisse nicht in die Fremde gelangten und der Staat nicht geschädigt werde, wurde Auswanderung und Verrath mit den grössten Strafen bedroht. Die venetianische Glasindustrie kam nach dem 17. Jahrhundert in Verfall und hat sich erst in neuerer Zeit wieder emporgeschwungen.

(256) Auf deutschem Boden hatte sich schon im frühen Mittelalter eine selbständige Glasindustrie entwickelt, und die Glasmalerei ist eine deutsche Erfindung. Auch Glasspiegel, die zuerst mit einer Metalllegirung belegt waren und erst später im 15. Jahrhundert auf die noch jetzt übliche Art erhalten wurden, scheinen zuerst in Deutschland verfertigt worden zu sein.

Neben Tafelglas und Hohlglas wurden auch künstliche Edelsteine, gläserne Ringe und andere Schmucksachen dargestellt. In Agricola's „De re metallica“, 1530, ist die erste Ansicht des Inneren einer Glashütte mit Ofen und Werkzeugen dargestellt, und dieses Buch sowie auch Mathesius' „Bergpostill“, 1564, enthalten sachkundige und interessante Mittheilungen über die Glasfabrikation in Venedig, Deutschland und Böhmen.

In letzterem Lande blühte diese Industrie im 15. Jahrhundert auf; die Reinheit der Materialien gestattete, ein ganz farbloses Glas darzustellen, und das böhmische Krystallglas hat sich bis auf unsere Zeit erhalten. Als im 17. Jahrhundert die venetianische Industrie in Verfall gerieth, bemächtigte sich Böhmen des Weltmarktes; aber als später das böhmische Glas in fast allen Ländern hohen Eingangszoll zu zahlen hatte und die Regierungen alles Mögliche thaten, böhmische Arbeiter in ihre Länder zu ziehen, kam die Glasindustrie Böhmens ins Stocken und ist erst in der letzten Zeit wieder in Schwung gekommen.

Unterdessen hatten sich in Deutschland verschiedene Fürsten der Glasfabrikation mit Vorliebe angenommen, und neue Hütten wurden errichtet, unter denen die auf der Pfaueninsel in Potsdam sich namentlich durch ihr Rubinglas grossen Ruf erwarb. Sie stand unter der Leitung Joh. Kunkel's, welcher 1689 die erste Auflage seiner „Ars vitraria experimentalis“ herausgab und worin er neben einer Uebersetzung der Receptsammlung von Antonius Neri aus Florenz, die 1612 veröffentlicht worden war, und den dazu geschriebenen Anmerkungen von E. Merret auch seine eigenen Glossen und Mittheilungen giebt.

Auch in Frankreich bestanden schon früh Glashütten; aber erst im 18. Jahrhundert wurde, nachdem Arbeiter aus Deutschland herbeigezogen worden waren, eine bessere Waare geliefert. Im Guss von Spiegelglas, den man in sehr beschränkter Weise schon in England betrieb, wurden durch de Nehou grosse Verbesserungen eingeführt, und 1688 entstand in Paris eine Giesserei, welche später nach St. Gobain verlegt wurde und, obwohl zuerst mit grossen Schwierigkeiten kämpfend, sich nach und nach zu ihrer jetzigen Höhe hinaufarbeitete und die Mutter aller Gussglasfabriken der Welt geworden ist.

In England scheint keine alte Glasfabrikation bestanden zu haben; erst im 15. Jahrhundert werden Fensterglasfabriken erwähnt; ihr Product muss nicht sehr gut gewesen sein; denn in einem Contract zwischen der Gräfin Warwick und dem Glaser Prudde, 1439, wird letzterem ausdrücklich vorgeschrieben, kein englisches Fensterglas zu benutzen. Gutes Hohlglas wurde zuerst von der Hütte zu Savoy House in London und gutes Fensterglas von der von Crutched Friars in London angefertigt. Die erste grössere Gussglasfabrik wurde mit Hülfe französischer Arbeiter 1771 bei St. Helens in Lancashire unter

dem Namen „The British Plate Glass Comp.“ errichtet. Dagegen ist das Krystallbleiglas eine englische Erfindung und wurde dort im 18. Jahrhundert zuerst fabricirt.

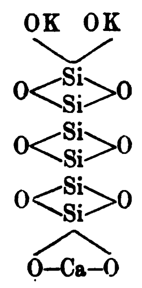
In Russland wurde die Glasindustrie im 17. und 18. Jahrhundert durch Deutsche und Böhmen importirt, und in Nordamerika fasste sie vom Anfang dieses Jahrhunderts an festen Fuss.

(257) Glas ist ein bei hoher Temperatur dünnflüssiges, beim Sinken der Temperatur allmälig durch den zähflüssigen in den starren Zustand übergehendes Gemisch der Alkalisilicate mit den Silicaten verschiedener Metalle der anderen schon erwähnten Gruppen. Es ist amorph, undurchdringlich für Flüssigkeiten und Gase und soll der Einwirkung von Wasser und Säuren möglichsten Widerstand leisten.

Diese Bedingungen werden nun erfüllt durch gewisse Doppelsilicate, deren Bestandtheile für sich dieses nicht thun. So sind die Silicate der Alkalimetalle zwar amorph und durchsichtig, werden aber leicht von Wasser und Säuren angegriffen; Calciumsilicat ist dagegen krystallinisch; schmilzt man es aber im richtigen Verhältniss mit Kalium- und Natriumsilicat zusammen, so erhält man ein Glas, das auf dem Continent allgemein für gewöhnliche Gegenstände benutzt wird, während man in England statt des Calciumsilicates Bleisilicat anwendet.

Die oben angeführten Eigenschaften des Glases, von denen der allmälige Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand besonders charakteristisch ist und es Plinius als den bildsamsten Stoff erscheinen liess, gestatten die grosse Mannigfaltigkeit seiner Anwendungen, welche, wie z. B. die zu Fensterglas, grossen Einfluss auf den Fortschritt der Civilisation ausübten. Ebenso haben die Wissenschaften, namentlich aber die Chemie, demselben ausserordentlich viel zu verdanken; ohne Glas wäre unsere Wissenschaft unmöglich das geworden, was sie ist.

Was die chemische Constitution des Glases anbelangt, so lässt sich dasselbe als normales Salz einer vierbasischen Hexaorthokieselsäure, $Si_6O_{10}(OH)_4$, auffassen, in welchem je zwei Wasserstoffatome durch Kalium oder Natrium, bezw. Calcium ersetzt sind:



Dasselbe lässt sich auch als ein Kalium-Calciumsalz der Trimetakieselsäure, unter Annahme von 2 Molekel derselben, auffassen[1]):

```
   /SiO—OK
O<
   \SiO
O<
   \SiO—O\
           >Ca
   /SiO—O/
O<
   \SiO
O<
   \SiO—OK
```

Seiner Zusammensetzung nach kann man das Glas in fünf Hauptgruppen ordnen.

Böhmisches Glas oder **leichtes Krystallglas** ist ein **Kaliumcalciumsilicat**, das schwer schmelzbar ist und von allen Glasarten der Einwirkung chemischer Reagentien am besten widersteht.

Das **gewöhnliche** oder **französische** Glas besteht aus einem **Natriumcalciumsilicat**; es hat eine bläulich-grüne Färbung und ist härter, aber leichter schmelzbar als das Kaliglas. Zu dieser Gruppe gehört auch das zu optischen Zwecken dienende Crownglas.

Das **gewöhnliche Flaschenglas** ist mehr oder weniger durch Oxyde des Eisens gefärbt und enthält neben den Alkalien und Kieselerde Kalk oder Magnesia und Alaunerde.

Das **schwere Krystall-** oder **Bleiglas** ist ein **Kaliumbleisilicat**; zu ihm gehört das optische Flintglas, sowie der nach seinem Erfinder genannte **Strass**, welcher zur Darstellung nachgeahmter Edelsteine benutzt wird.

Das **Jenenser Glas** wird durch theilweisen Ersatz der Silicate durch Borate, Phosphate und Fluoride erhalten; dasselbe besitzt grosses Brechungs- und Zerstreuungsvermögen und findet daher in der Optik vielfache Anwendung.

Die Tabelle auf nebenstehender Seite giebt die Zusammensetzung verschiedener Glassorten.

(258) Als Materialien zur Glasbereitung wendet man die Kieselsäure, welche in allen Gläsern enthalten ist, in der Form von gepulvertem Quarz, Feuerstein, weissem oder, für ordinäre Gegenstände, gewöhnlichem Quarzsand an. Das Kali wird in der Gestalt von gereinigter Potasche benutzt und das Natron für bessere Glassorten als calcinirte Soda, statt der man auch sehr häufig Natriumsulfat anwendet, da dasselbe durch die Kieselsäure bei Gegenwart von Kohle unter Entwickelung von Schwefeldioxyd in Natriumsilicat verwandelt wird.

Zur Bildung von Calciumsilicat benutzt man je nach der Glassorte Kalkspath, Marmor, Kreide oder gewöhnlichen Kalkstein. Bei

---

[1]) Vergl. Muspratt's Techn. Chemie.



Zusammensetzung verschiedener Glassorten.

	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	PbO	Al_2O_3	Fe_2O_3	
Böhmisches Glas.									
Alter Pokal	69,4	11,8	—	9,2	—	—	9,6		Dumas
Trinkglas	71,70	12,70	2,50	10,30	—	—	0,90		Berthier
Spiegelglas	76,00	15,60	—	8,00	—	—	1,00		Péligot
Verbrennungsröhre	73,13	11,49	3,07	10,43	0,26	—	0,89		Rowney
Gewöhnliches und Spiegelglas.									
Altägyptisches	72,30	—	20,83	5,17	—	—	1,19	0,59	Benrath
Römische Flasche	70,66	—	17,17	8,38	—	—	2,25	1,24	„
Deutsches Fensterglas	71,56	—	12,97	13,27	—	—	1,29		„
Englisches „	70,71	—	13,25	13,38	—	—	1,92		„
Französisches „	71,90	—	13,10	13,60	—	—	1,40		Péligot
Deutsches Hohlglas	78,39	—	13,91	7,10	—	—	0,60		Benrath
Französisches „	72,00	—	17,00	6,50	—	—	4,50		Berthier
Englisches Crownglas	71,40	—	15,00	12,40	—	—	0,60		Cowper
Deutsches „	73,11	—	13,00	13,24	—	—	0,83		Benrath
Spiegelglas von St. Gobain	73,00	—	11,50	15,50	—	—	—		Péligot
Englisches Spiegelglas	77,90	1,72	12,53	4,85	—	—	3,59		Mayer und Brazier
Deutsches „	78,75	—	13,00	6,50	—	—	1,75		Benrath
Venetianisches „	68,60	6,90	8,10	11,00	2,1	—	1,5		Berthier
Flaschenglas.									
Deutsches	65,57	2,72	4,86	20,42	—	—	3,74	2,81	Schüler
Französisches	59,60	3,20		18,00	7,00	—	6,80	4,40	Berthier
Bleiglas.									
Englisches Krystallglas	51,40	9,40	—	—	—	37,40	2,00		Berthier
Französisches „	50,18	11,22	—	—	—	38,11	—	0,44	Benrath
Flintglas	44,30	11,75	—	—	—	43,05	0,50	0,12	Faraday
Strass	38,10	7,90	—	—	—	53,00	1,00		Donault-Wieland

der Bereitung von Bleiglas wendet man entweder Bleiglätte an oder für feinere Sorten Bleiweiss oder Mennige.

Je reiner und namentlich je eisenfreier die angewandten Substanzen sind, um so farbloser wird das Glas; da aber völlig eisenfreie Materialien schwer zu beschaffen sind, so setzt man dem Glassatze gewisse oxydirende Körper als Entfärbungsmittel zu. Durch dieselben wird Eisenmonoxyd, welches schon in geringer Menge das Glas grün färbt, in Eisensesquioxyd verwandelt, welches nur, wenn es in bedeutender Menge vorhanden ist, das Glas gelb bis gelbbraun färbt, in geringer Menge aber keine sichtbare Färbung ertheilt. Die Entfärbungsmittel oxydiren auch Kohle, welche zufällig in die Masse kommen kann oder bei Anwendung von Natriumsulfat absichtlich zugesetzt wird und das Glas gelb färbt. Als Entfärbungsmittel wendet man Braunstein, Arsentrioxyd oder Salpeter und bei Bleiglas, Mennige an. Früher wurde fast ausschliesslich Braunstein verwendet; schon die Römer scheinen ihn für diesen Zweck benutzt zu haben (s. Mangan), und wegen seiner entfärbenden Kraft wurde er später *sapo vitriariorum* oder „Glasmacherseife" genannt. Die Wirkung des Braunsteins scheint nicht allein darauf zu beruhen, dass er das Eisen höher oxydirt, sondern auch, dass er für sich allein dem Glase eine violette Färbung ertheilt, welche als Complementärfarbe die durch das Eisenoxydul erzeugte grüne aufhebt.

(259) Das böhmische oder leichte Krystallglas wird aus möglichst reinem Quarz und gereinigter Potasche dargestellt und zeichnet sich durch seine dem Bergkrystall nahekommende Farblosigkeit aus, weshalb es schon früh hoch geschätzt war; auf dasselbe ist die böhmische Krystallglasindustrie gegründet, welche später in der des Bleikrystallglases, das sich durch höheren Glanz auszeichnet, eine gefährliche Rivalin erhalten hat.

Das minder reine böhmische Glas dient zur Darstellung chemischer Verbrennungsröhren und anderer Apparate, welche eine hohe Temperatur, ohne zu erweichen, aushalten können.

Gewöhnliches weisses oder französisches Glas. Wie aus der vorstehend gegebenen Tabelle hervorgeht, hat das antike ägyptische Glas eine ziemlich ähnliche Zusammensetzung; man benutzte zu seiner Darstellung jedenfalls das in Oberägypten vorkommende kohlensaure Natron. In Europa wandte man, wahrscheinlich zuerst in Frankreich, statt dessen Kelp oder das daraus gewonnene Natriumcarbonat an, welches 1831 in England durch calcinirte Soda ersetzt wurde. Jetzt ist die Soda durch Natriumsulfat verdrängt; die ersten Versuche wurden 1764 von Laxmann in Sibirien mit natürlichem Glaubersalz angestellt, und 1781 führte er das Verfahren auf der Schilkinski'schen Hütte ein. Andere beschäftigten sich ebenfalls mit diesem Gegenstande, wie Baader, welcher seine Arbeit 1803 an-

fing, aber zunächst ohne günstigen Erfolg. Er arbeitete aber mit Beharrlichkeit weiter und gelangte zu einem Glassatz, der ein gutes Product lieferte; seine Abhandlung darüber wurde 1811 veröffentlicht, und von da an verbreitete sich das Glaubersalzschmelzen weiter, zunächst nur für ordinäre Waare, bis 1856 Pélouze eine einfache Methode auffand, das Salz vollkommen eisenfrei darzustellen, und es so für weisses Glas verwendbar zu machen.

Das gewöhnliche Weissglas wird in grossen Mengen verbraucht, da es zur Herstellung von gewöhnlichen Trinkgefässen und chemischen Geräthschaften sowie als Fensterglas dient.

(260) Gewöhnliches Flaschenglas. Auf den Basreliefs der Königsgräber in Beni-Hassan finden sich Glasbläser dargestellt, welche an der Pfeife grünliches Glas bearbeiten, und schon früh wurden in Aegypten Glasflaschen als Weinbehälter benutzt. Flaschen mit chinesischer Inschrift, welche in Theben gefunden wurden, scheinen auf ein noch höheres Alter der Flaschenfabrikation im Reiche der Mitte hinzuweisen.

In Schwung kam dieser Industriezweig erst im Mittelalter im weinreichen Frankreich, wo van Leempoel in Quiquengrogne eine Flaschenfabrik gründete, welche noch besteht.

Das Flaschenglas oder Grünglas ist die niedrigste Glassorte, da zu seiner Darstellung unreine Materialien verwendet werden; man benutzt dazu gewöhnlichen Sand, Glaubersalz, Kaliumchlorid oder Kochsalz, Kalkstein oder Dolomit, Thon, Basalt, Trachyt oder andere feldspathführende Gesteine, Schlacken u. s. w. Die erste Anforderung an eine Flasche ist, dass sie möglichst stark sei und von den im Wein enthaltenen Säuren nicht angegriffen werde; die letztere Eigenschaft hängt mit der Zusammensetzung des Glases zusammen; es ist namentlich Mangel an Kieselsäure, welcher das Glas leicht angreifbar macht.

Das ordinäre halbweisse Hohlglas steht in der Mitte zwischen Flaschenglas und weissem Hohlglas; man stellt es aus reineren Materialien als das erstere dar; es hat eine mehr oder weniger grünliche Färbung, welche von Eisen herrührt; in England giebt man dem zu Medicinflaschen verwandten ein gefälligeres Aussehen, indem man es durch Kobaltoxyd schwach blau färbt.

(261) Schweres Krystallglas, Flintglas und Strass enthält Bleioxyd als charakteristischen Bestandtheil und wird daher auch Bleiglas genannt. Dasselbe wird gewöhnlich als eine englische Erfindung bezeichnet, doch war es schon Neri bekannt, welcher es als das alleredelste und schönste bezeichnet, und in Kunkel's Uebersetzung der Anmerkungen Merret's zu Neri's Schrift heisst es: „Das Blei-Glas ist bey unseren Glasmachern nicht im Gebrauche, und zwar solches

wegen seiner grossen Zerbrechlichkeit." Jedenfalls ist aber das Bleiglas nach 1635 zuerst in England im Grossen dargestellt worden, und seine Fabrikation hängt zusammen mit der Anwendung der Steinkohle als Brennmaterial, welche zuerst 1635 in den Glashütten benutzt wurde. Der kohlehaltige Steinkohlenrauch ertheilte dem Glase eine gelbe Färbung, welche man dadurch zu verhindern suchte, dass man die Glashäfen mit einer Kuppel bedeckte. Hierdurch trat aber der Nachtheil ein, dass man nicht eine genügend hohe Temperatur zum Schmelzen des Satzes erreichen konnte, und, um ihn leichtflüssiger zu machen, mehr Potasche anwenden musste, wodurch aber die Qualität des Glases beeinträchtigt wurde. Um diese Nachtheile zu vermeiden, musste eine Substanz gefunden werden, welche das Glas leicht schmelzbar und zugleich widerstandsfähig gegen Wasser macht, und als eine solche ergab sich das Bleioxyd.

Das Bleiglas hat ein hohes specifisches Gewicht, bricht das Licht sehr stark und zeichnet sich durch hohen Glanz aus, wird aber von chemischen Reagentien leicht angegriffen. Zu dieser Gruppe gehört das zu optischen Zwecken dienende Flintglas, dessen Name daher rührt, dass früher in England zur Bereitung des Bleiglases Feuerstein (*flint*) angewandt wurde. Strass, ein nach dem Erfinder benanntes Glas, enthält eine grosse Menge von Bleioxyd und wird wegen seines grossen Lichtbrechungsvermögens zur Darstellung künstlicher Edelsteine benutzt.

An diese Gruppe schliessen sich noch einige Glassorten an, in welchen das Blei durch Thallium, Baryum oder Zink ersetzt ist; dieselben sind ebenfalls glänzend und stark lichtbrechend.

(262) Fabrikation des Glases. Das zur Darstellung benutzte Gemisch oder der Satz wird in den Glashäfen zusammengeschmolzen. Dieselben müssen der im Ofen herrschenden Weissgluth und der Wirkung schmelzender Alkalien möglichst Widerstand leisten und werden deshalb aus bestem feuerfesten Thon angefertigt. Bei Holz- und Gasfeuerung sind dieselben offen, Fig. 122, bei Steinkohlenfeuerung aber werden bedeckte oder Haubenhäfen, Fig. 123, angewandt.

Die Glasöfen baut man aus Sandstein oder aus sehr quarzreichen, von Sand und Thon geformten Steinen auf, von welchen sich die Dinassteine einen grossen Ruf erworben haben. Das Material dazu besteht aus einer verwitterten, sandartigen Felsart, die 97 bis 98 Proc. Kieselsäure, nebst Thonerde, Kalk und kleinen Mengen von Alkalien enthält. Man verarbeitet dieselbe, mit 2 Proc. Kalk gemischt, zu Ziegelsteinen, welche gebrannt werden.

Die früheren Glasöfen hatten eine halbkugelförmige Gestalt und wurden durch Holz gefeuert; Fig. 124 zeigt einen solchen, wie er zu Agricola's Zeit in Gebrauch war; der unterste Raum diente als Herd, der mittlere als Schmelzraum und der oberste als Kühlofen. Später

fing man an, sie durch Steinkohlen zu heizen, und neuerdings benutzt man dazu Gas, welche Veränderungen natürlich auch die Construction und Form der Oefen beeinflussten. Der kleine böhmische Holzofen, welcher in Fig. 125 (a. f. S.) dargestellt ist, war früher auch in Deutschland sehr verbreitet. Bei Anwendung von Steinkohlen ist es erforderlich, für kräftigen Zug zu sorgen, um durch vollständige Verbrennung die

Fig. 122. Fig. 123.



nöthige Temperatur zu erzeugen. Man hat daher in England eine eigenthümliche Einrichtung getroffen, durch welche, wie aus Fig. 126 ersichtlich ist, das ganze Hüttengebäude aus einem weiten, conischen

Fig. 124.



Zugschornstein besteht. Fig. 127 und 128 zeigen die nähere Einrichtung eines neueren englischen Flintglasofens. Zehn grosse Haubenhäfen sind an der Wand herum so aufgestellt, dass ihre Mündungen nach aussen gerichtet sind und mit Löchern in der Wand in Verbindung stehen, um sie leicht chargiren und die fertige Glasmasse herausnehmen zu können. Ueber dem Feuerloch *D* steht noch ein kleinerer

Hafen; der Schürrost befindet sich in der Mitte des Ofens und die Flamme schlägt an das Gewölbe E und spielt von da um die Häfen.

Fig. 126.

Fig. 125.

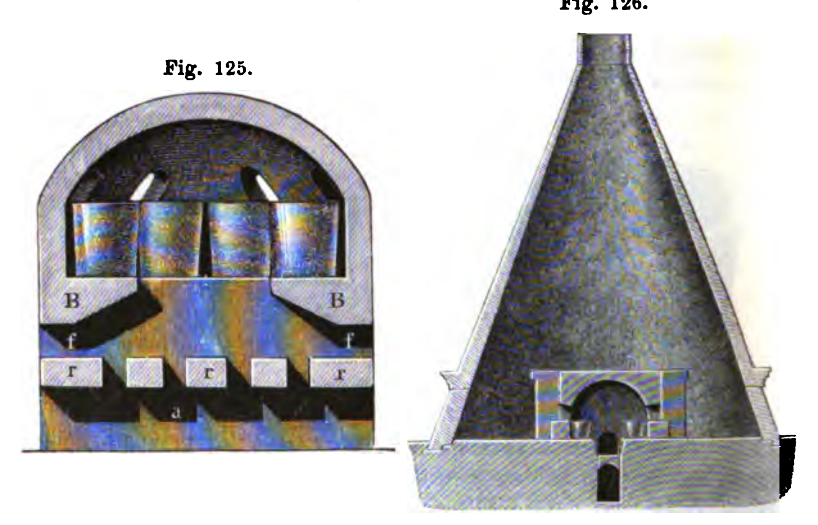
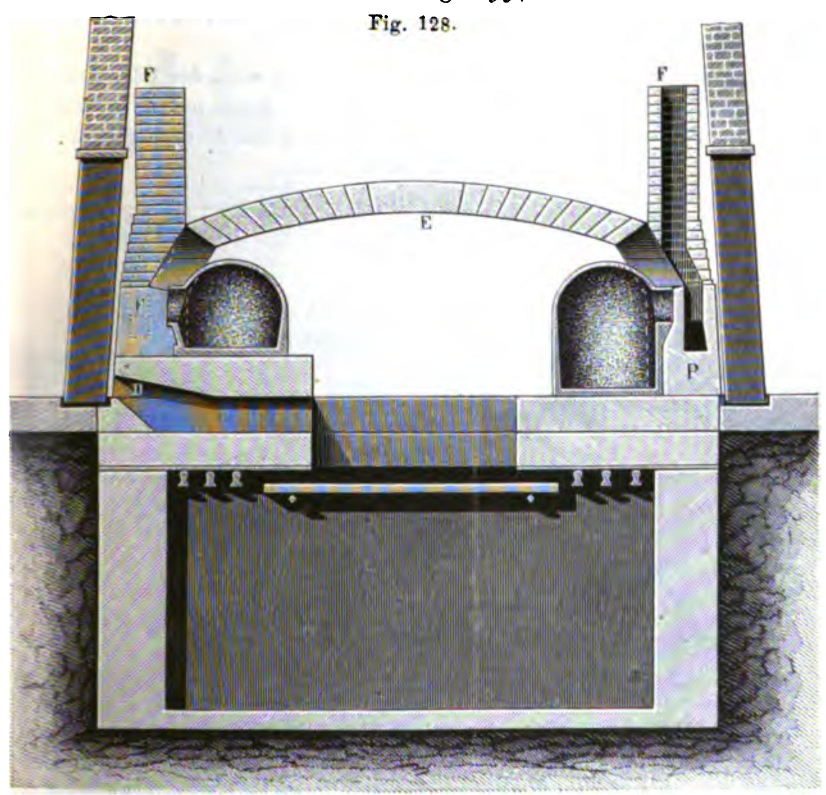


Fig. 127.

Die Verbrennungsproducte gehen durch die Züge *F* in den weiten Zugkamin.

Unter den Gasöfen hat sich der von Siemens besonders vortrefflich bewährt. Fig. 129 (a. f. S.) zeigt den Gasgenerator, der vom Schmelzofen entfernt ausserhalb des Hüttengebäudes aufgestellt ist. Die Steinkohlen werden durch die Füllöffnungen *gg*, welche durch einen mit

Fig. 128.

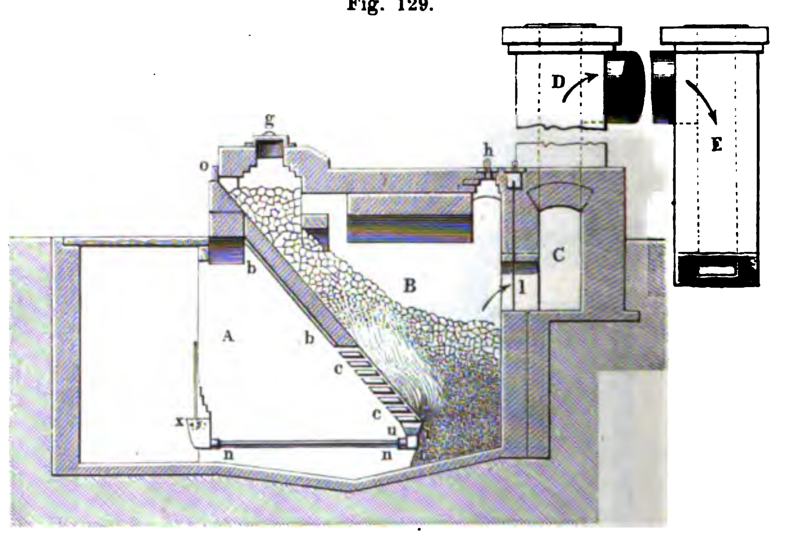


Wasserverschluss versehenen Deckel verschlossen sind, alle zwei bis vier Stunden eingetragen, fallen auf die schiefe Ebene *bb* und gleiten von da hinab auf den Treppenrost *cc*, wo bei der dicken Kohlenschicht eine unvollkommene Verbrennung stattfindet und die auf der schiefen Ebene liegenden Kohlen eine trockene Destillation eingehen. Die Gase entweichen durch *C* und *D* nach dem Schmelzofen, der in Fig. 130 (a. S. 417) dargestellt ist, und treten dort in den Canal *C'* ein, während durch Oeffnungen in *c'* Luft eingelassen wird. Beide müssen dann das Steinnetzwerk *D'* und *d'* durchstreichen und werden dadurch stark erhitzt, ehe sie durch *E'* und *e'* in die durch Zwischenwände getrennten Feuerzüge *F'* und *f'* aus der Ofensohle in den Schmelzraum eintreten, wo dann die Flamme die Töpfe umspült.

Die Form eines Siemens'schen Ofens zeigen die nächstfolgenden Zeichnungen. Fig. 131 (a. S. 418) stellt einen verticalen Längsdurchschnitt, Fig. 132 (a. S. 419) den verticalen Querdurchschnitt und Fig. 133 (a. S. 420) den Horizontaldurchschnitt dar. Der dem vorher beschriebenen ähnlich eingerichtete Ofen zeichnet sich dadurch aus, dass der Satz nicht in Häfen, sondern in Wannen geschmolzen wird, wodurch man einen continuirlichen Betrieb erzielt und so unter anderen Vortheilen viel Zeit gewinnt.

In die Wanne *A* oder den Schmelzraum wird der Glassatz eingetragen, und das rohe Glas tritt durch die Passagen *a* in dünner Schicht über die Brücke nach dem Läuterraum *B* und gelangt da

Fig. 129.



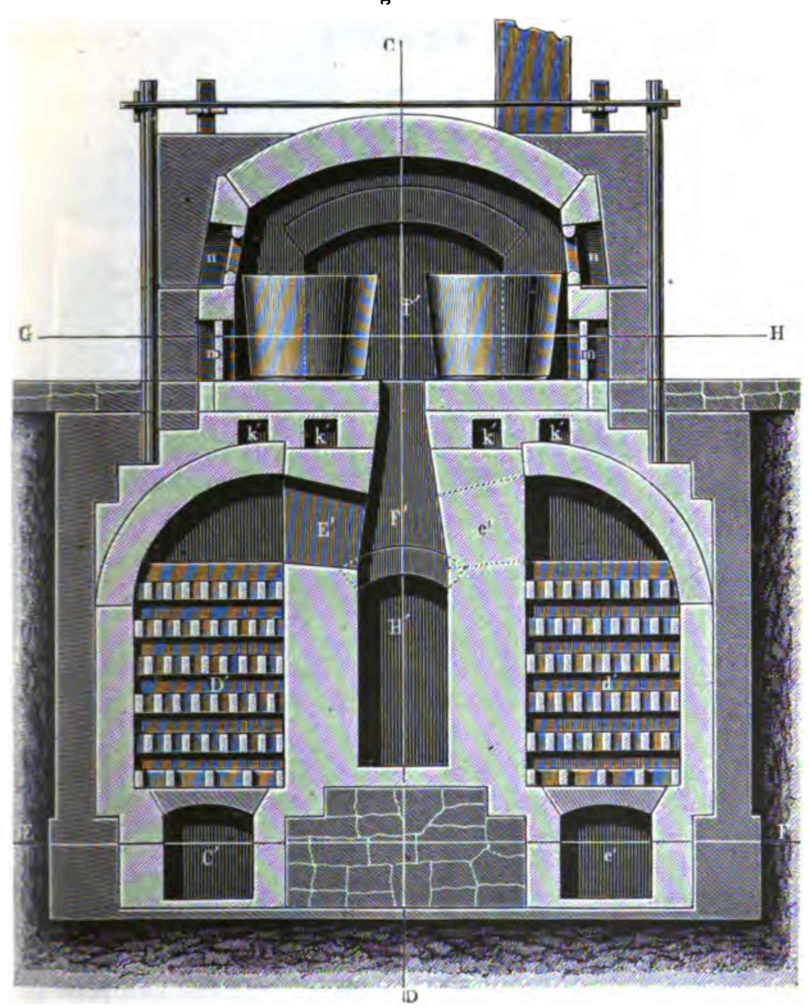
auf seine höchste Temperatur, wobei sich alle noch unverschmolzenen Knoten auflösen. Das geläuterte Glas gelangt dann durch *b* in den Arbeitsraum *C*, wo es sich auf die erforderliche Temperatur abkühlt und von den Arbeitslöchern *D* aus verarbeitet wird.

Das Gas tritt durch die Canäle *kk* und die erhitzte Luft in verschiedenen Richtungen ein, so dass eine innige Mischung stattfindet, ohne dass die Flamme mit dem geschmolzene Glase in Berührung kommt.

Der Glassatz wird, wenn möglich, mit alten Glasscherben derselben Sorte gemischt, da dieselben das Zusammenschmelzen der Masse sehr erleichtern. Derselbe wird in die Häfen erst dann eingetragen, wenn sie so weit erhitzt sind, dass man ihre Ränder kaum noch erkennen kann. Der Ofen wird nun in gutem, heissem Gang gehalten, bis der erste Eintrag niedergeschmolzen ist, worauf man weiteren Satz zufügt. Die Glasgalle, welche sich während des Schmelzens aus-

scheidet, besteht aus unzersetzt gebliebenen Sulfaten und Chloriden der Alkalimetalle und des Calciums. Früher, wo man unreine Materialien anwandte, bildete sie sich in grossen Mengen und war ein gefürchteter Feind der Schmelzer; jetzt vermeidet man ihre Bildung

Fig. 130.



möglichst durch Verarbeitung reiner Materialien oder setzt, wenn der Satz Sulfate enthält, Holzkohle zu, wobei aber ein Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden ist, da sonst das Glas eine gelbe Farbe annimmt.

Nachdem die Glasbildung vollendet ist, steigt die Temperatur des Ofens rasch und während dieses Heissschürens wird das Glas dünn-

flüssig und geräth durch die darin noch eingeschlossenen Gasblasen in lebhaftes Schäumen, wodurch die verschiedenen Bestandtheile innig

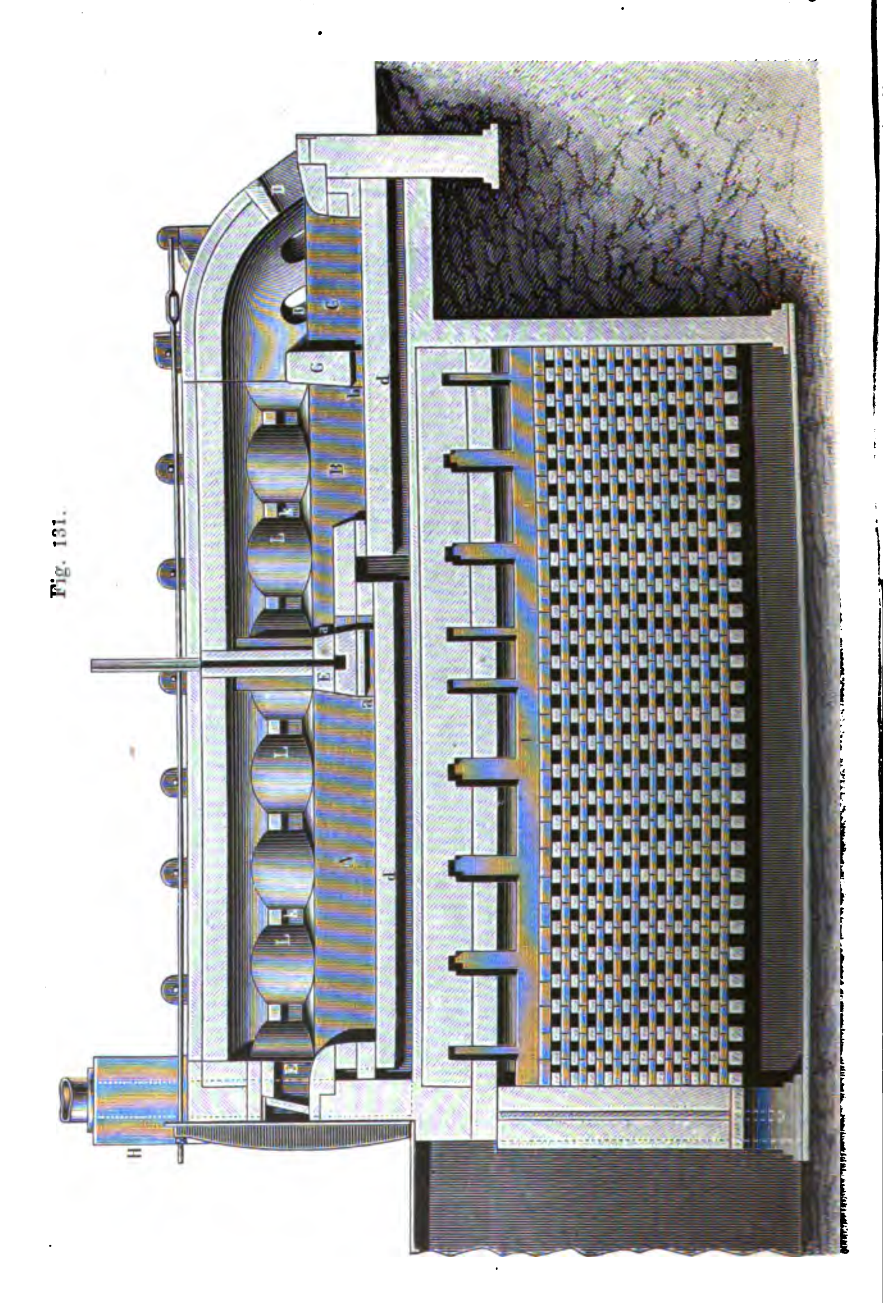
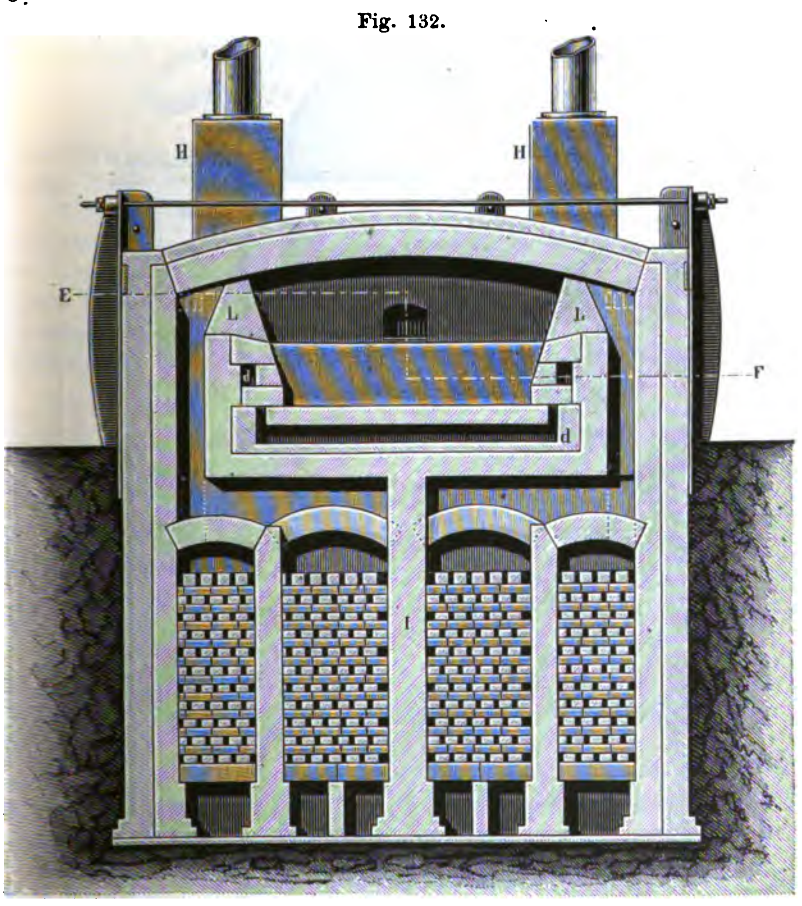


Fig. 131.

gemischt werden. Wenn die Gasentwickelung aufhört, ist die Läuterung beendigt; der Ofen wird nun langsam erkalten gelassen; oder es tritt das Kaltschüren ein, bis die Glasmasse die erforderliche Consistenz erlangt hat, um weiter verarbeitet zu werden. Dieses geschieht entweder mit der Glasbläserpfeife, um gewöhnliches Hohlglas, Fensterglas u. s. w. darzustellen, oder durch Pressen und endlich durch

Fig. 132.



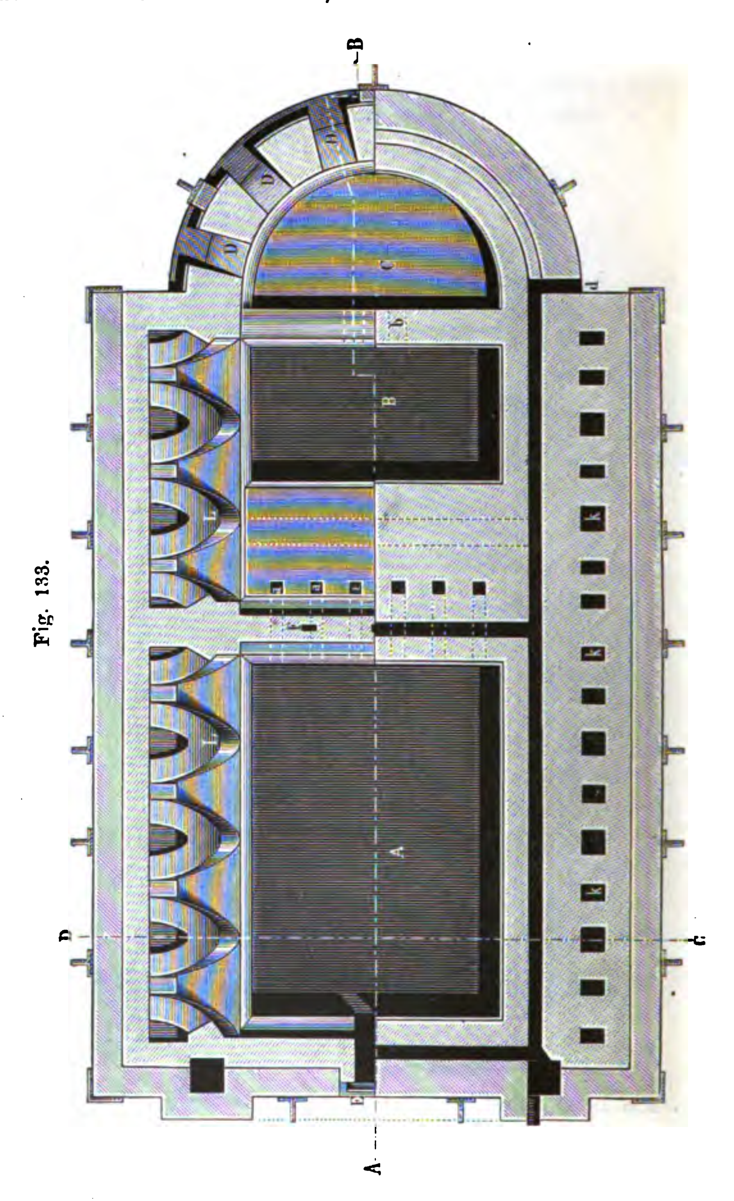
Giessen, wie beim Spiegelglas u. s. w. Ausführliches über die Verarbeitung des Glases findet sich in dem unten angeführten Werke [1]).

(263) Das bearbeitete Glas muss sehr gleichförmig und langsam abgekühlt werden; denn, da es ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so

[1]) Die Glasfabrikation von Dr. H. E. Benrath. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn.

erstarren, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur erkalten lässt, die äusseren Schichten zuerst, während das Innere heiss und weich

Fig. 133.



bleibt und nur allmälig erstarrt, wobei es, durch die äussere Schicht verhindert, sich nicht naturgemäss zusammenziehen kann und eine widernatürliche Spannung eintritt. Rasch gekühltes Glas springt

oder platzt daher sehr leicht durch geringe äussere Einwirkungen, welche das gezwungene Gleichgewicht stören. Ein sehr bekanntes Beispiel, um die innere Spannung rasch gekühlten Glases zu zeigen, sind die Glasthränen oder Glastropfen, welche man noch flüssig in kaltes Wasser fallen lässt, wodurch sie die Gestalt Fig. 134 annehmen An ihrem dicken Ende verträgt eine solche Glasthräne selbst leichte

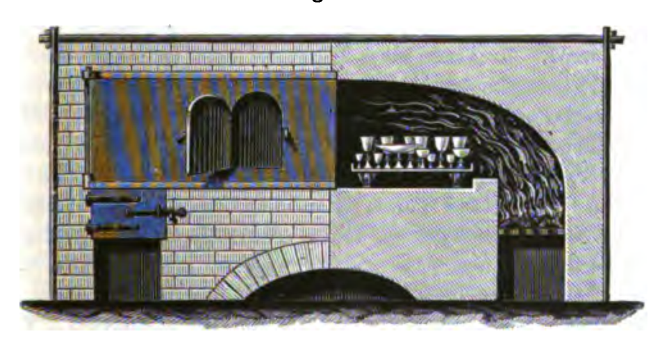
Fig. 134.



Hammerschläge, aber bricht man die feine Spitze ab, so zerfällt die ganze Masse sofort in Staub.

Um daher Glas haltbar zu machen, wird es gleich nach dem Verarbeiten in den Kühlofen gebracht, dessen Temperatur wenig unter der liegt, bei welcher das Glas erweicht. Die Einrichtung eines solchen Ofens zeigt Fig. 135; auf der ebenen Sohle befinden sich zwei Schienengeleise, auf denen niedere Wagen hin- und hergeschoben werden können. Sowie das erste Paar gefüllt ist, schiebt man es tiefer in den

Fig. 135.



Ofen, füllt ein zweites und fährt so fort, bis kein weiteres mehr Platz findet. Sodann wird der Ofen verschlossen und dicht verschmiert, bis man nach etwa zwei Tagen sehr allmälig mit dem Oeffnen beginnt.

(264) Eigenschaften des Glases. Reines Glas ist vollkommen durchsichtig und farblos; es erweicht bei Rothgluth und lässt sich dann leicht zusammenschweissen; bei höherer Temperatur wird es weicher und schmilzt zuletzt zu einer dicklichen, aber leicht flüssigen Masse und zwar um so leichter, je weniger Kieselsäure es enthält. Je nach seiner Zusammensetzung wechselt sein specifisches Gewicht und sein Glanz. Bei Alkalikalkglas liegt das erstere zwischen 2,4 und 2,6; bei Bleiglas zwischen 3,0 und 3,8, und für Lamy's Thalliumbleiglas wurde es zu 4,18 gefunden.

Der Brechungscoëfficient hängt ebenfalls von der Zusammensetzung ab und ist um so höher, je grösser das Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle ist, in demselben Grade erhöht sich im Allgemeinen der Glanz des Glases und nähert sich, wie das Brechungsvermögen, dem des Diamanten, wie folgende Tabelle zeigt:

Glassorte	Specifisches Gewicht	Brechungscoëfficient für die D-Linie
Crownglas	2,535	1,530
Flintglas von Fraunhofer . .	3,135	1,707
„ „ Guinand . . .	3,417	1,778
Thalliumglas von Lamy . . .	4,180	1,673
Diamant	3,518	2,470

Für den Chemiker ist es natürlich von der grössten Wichtigkeit, mit Glasgefässen zu arbeiten, welche der Einwirkung chemischer Reagentien möglichst widerstehen. Schon beim längeren Erhitzen von Wasser in Glasgefässen werden Silicate der Alkalimetalle daraus aufgenommen und das Glas angefressen, was schon Lavoisier und Scheele durch ihre classischen Versuche nachgewiesen haben (Bd. I, S. 21). In seiner berühmten Untersuchung über die Atomgewichte beschreibt Stas eine Reihe von Versuchen, welche er anstellte, um zu ermitteln, welches Glas am wenigsten durch verschiedene Reagentien angegriffen wird. Er fand, dass Glas, welches Bleioxyd oder Alaunerde enthält, schon leicht durch verdünnte Säure verändert wird, während das kieselsäurereiche böhmische Kaliumcalciumglas derselben den grössten Widerstand leistet. Da aber dasselbe so schwer schmelzbar ist, so lässt es sich nicht leicht in die für den Chemiker nöthigen Gefässe formen. Stas fand dann, dass man, wenn man die Hälfte des Kalis durch Natron ersetzt, ein leicht schmelzbares und deshalb ohne Mühe zu verarbeitendes Glas erhält, welches dennoch alle Vortheile des böhmischen Glases besitzt, und namentlich der Wirkung starker Salzsäure oder Salpetersäure grossen Widerstand leistet[1]). Das von ihm benutzte Glas besteht aus:

Kieselsäure	77,0
Kali	7,7
Natron	5,0
Kalk	10,3
	100,0

Emmerling[2]), welcher denselben Gegenstand untersuchte, kam zu den folgenden Ergebnissen. Die Einwirkung kochender Lösungen auf Glasgefässe ist innerhalb gewisser Zeitgrenzen proportional mit

---

[1]) Nouvell. recherch. Mem. Acad. Belg. 35, 216. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 150, 257.



der Zeit; bei neuen Gefässen ist sie in den ersten Stunden etwas grösser und nimmt nach längerem Gebrauche etwas ab. Sie ist proportional der Oberfläche, die mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, aber unabhängig von der innerhalb einer gewissen Zeit verdampfenden Flüssigkeitsmenge. Die Einwirkung nimmt mit der Temperatur rasch ab. Selbst geringe Mengen von Alkalien greifen das Glas stark an; verdünnte Säuren haben eine geringere Wirkung als Wasser, ausgenommen Schwefelsäure, welche etwas stärker angreift; ebenso wie Schwefelsäure wirken Salze, deren Säuren unlösliche Calciumsalze bilden, und ihre Wirkung vergrössert sich mit der Concentration; umgekehrt verhalten sich solche Salze, deren Säuren mit Calcium lösliche Salze bilden; sie greifen weniger als Wasser an und ihre Wirkung vermindert sich mit der Concentration. Böhmisches Glas wird, namentlich von Säuren, weniger angegriffen als Natronglas; die Bestandtheile der Glasarten gehen ungefähr in demselben Verhältnisse in Lösung, wie sie darin enthalten sind.

Will man also bei quantitativen Analysen die durch Einwirkung von Lösungen auf das Glas stattfindenden Fehlerquellen so weit als möglich verringern, so muss man alkalische Flüssigkeiten möglichst vermeiden und, wenn zulässig, die Flüssigkeit vor dem Abdampfen ansäuern. Ebenso nöthig ist die Vermeidung ganz neuer Gefässe, möglichste Abkürzung der Kochzeit und der Menge wieder einzudampfender Waschwasser, weshalb man Bunsen's Filterpumpe immer benutzen soll.

Nach neueren Untersuchungen übertreffen die Natriumcalciumsilicate die Kaliumcalciumsilicate an Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, Säuren und Wasser, so dass zur Fabrikation von Glas zu chemischen Zwecken nur noch Natriumcarbonat zugesetzt, ein Ueberschuss an letzterem aber vermieden wird [1].

Für Thermometer benutzt man in neuerer Zeit besondere Glassätze, um die sogenannte Depression möglichst zu vermindern. Weber's Untersuchungen über diesen Gegenstand haben ergeben, dass reine Kali-, Natron- oder Bleigläser die geringste Depression haben und letztere grösser wird, wenn Kalium neben Natrium in einem Glase enthalten ist. Das Schott'sche Normalglas für Thermometer hat folgende Zusammensetzung:

	Proc.
SiO_2	67,0
B_2O_3	2,0
Al_2O_3	2,5
CaO	7,0
ZnO	7,0
Na_2O	14,5

[1]) Vergl. R. Weber, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 662.

(265) Entglasung. Schon 1728 beobachtete Réaumur, dass, wenn man Glas mit Sand oder Gyps umhüllt anhaltend erhitzt, es sich in eine porcellanähnliche Masse verwandelt, welche er „porcelaine par dévitrification" nannte. Man glaubte, dass diese Umwandlung davon herrühre, dass etwas von dem umgebenden Körper in das Glas übergehe, während Lewis 1763 behauptete, dass die Bildung von Réaumur's Porcellan auf einer Verflüchtigung von Alkali beruhe; dieser Ansicht traten später andere Chemiker bei, welche annahmen, dass dadurch ein krystallinisches Calciumsilicat sich bilde, welches das Glas undurchsichtig mache. Nach den Versuchen von Pelouze, Benrath und Stolba hat aber das porcellanartige Glas dieselbe Zusammensetzung, wie das durchsichtige. Benrath wurde durch seine Untersuchungen zu den folgenden Schlüssen geführt.

Gläser, welche mehr Kieselsäure enthalten, als der Formel $R_2Si_3O_7$ entspricht, werden besonders leicht entglast; das undurchsichtige sowie das durchsichtige Glas sind Gemische amorpher und krystallinischer Theile oder solche von ausgeschiedenen Krystallen in erstarrter. amorpher Mutterlauge. Bei anscheinend vollständig amorphen Gläsern, welche eine geschmolzene und nicht polirte Oberfläche besitzen, lassen sich, wie schon Leybolt gezeigt hat, nach dem Aetzen mit Flusssäure und Waschen mit Schwefelsäure und Salzsäure zahlreiche mikroskopische Krystallgruppen erkennen. Im scheinbar amorphen Glase haben wir eine rasch erstarrte, übersättigte Lösung, während bei der Bildung von Réaumur's Porcellan genügend Zeit zur Bildung grösserer Krystalle gegeben ist.

Schlecht zusammengesetztes Tafelglas, das namentlich reich an Alkalien ist, wird an der Luft blind, welches eine Entglasung der Oberfläche ist, die durch die Einwirkung von Wasser, Kohlendioxyd und Ammoniak bedingt ist und darauf beruht, dass sich Alkalien ausscheiden, die das Wasser wegwäscht, und ein irisirendes Häutchen von Calciumsilicat auf der Oberfläche zurückbleibt. Antike Glasgeräthe sind häufig auf der Oberfläche so entglast, dass sie in den Farben des Regenbogens spielen; man ahmt solche jetzt nach, indem man das Glas mit schwacher Salzsäure unter hohem Druck erhitzt.

Undurchsichtiges und gefärbtes Glas.

(266) Während die vorzüglichste Eigenschaft der gewöhnlichen Arten des Glases ihre Durchsichtigkeit und Farblosigkeit ist, benutzt man für gewisse Zwecke weisse, undurchsichtige oder durchscheinende, sowie auch gefärbte Gläser. Das Milchglas oder Beinglas ist gewöhnliches Natronglas oder ein leichtflüssiges Bleiglas, welches durch Zusatz von Knochenasche oder Phosphorit undurchsichtig gemacht ist. Statt der Phosphate wendet man jetzt häufig auch Kryolith an und erhält so das sogenannte Heissgussporcellan oder Kryolithmilch-

glas. Nach Ellis erhält man ein leicht formbares Milchglas durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Kryolith und 2 bis 4 Thln. weissem Sand, und nach Williams setzt man zu dieser Mischung noch etwa 9 Proc. Zinkoxyd. Statt des Kryoliths kann auch Flussspath oder Natriumaluminat verwendet werden.

Eine andere undurchsichtige Sorte von Glas ist Email, worunter man ursprünglich ein durch Zinkoxyd milchweiss gemachtes Bleiglas verstand. Jetzt benutzt man auch dazu die Oxyde des Antimons, Arsens, Permanentweiss und die zur Darstellung von Milchglas benutzten Substanzen. Email dient vorzüglich zum Ueberziehen von Metallflächen, wie Uhrzifferblätter u. s. w.

Die Darstellung gefärbten Glases ist uralt, wie schon früher erwähnt worden ist, und man verstand früh schon, nicht nur Glas durch die ganze Masse zu färben, sondern auch mehrfarbig überfangene Gläser darzustellen. Die berühmte Portlandvase im britischen Museum zeigt auf dunkelblauem Grunde in weissem Relief die Vermählung von Peleus mit Thetis, welche Zeichnung durch theilweises Ausschleifen der weissen Schicht, welche ursprünglich das ganze Gefäss bedeckte, hergestellt wurde.

Noch jetzt wird solches Ueberfangglas dargestellt, um durch theilweises Wegschleifen der einen Schicht, wie oben, schöne Effecte zu erzielen; häufig aber auch, um in Fällen, wo das Glas zu intensiv gefärbt ist, hellere Nuancen zu erzeugen, indem man farbloses Glas mit einer dünnen Schicht des gefärbten überzieht. Hohlgefässe werden entweder von aussen oder innen überfangen. Im ersteren Falle bringt der Glasbläser zuerst die nöthige Menge farblosen Glases an die Pfeife und überzieht es mit der geschmolzenen, gefärbten Masse gleichmässig durch Eintauchen und Umdrehen, während im anderen Falle das gefärbte Glas mit dem farblosen bedeckt wird.

(267) Aechtes Rubinglas oder Goldrubin. Schon früheren Chemikern war bekannt, dass Goldpräparate Glas rubinroth färben; Neri schrieb vor, zu diesem Zwecke dem Glassatze eine eingedampfte Lösung von Gold in Königswasser beizumischen, und die Rothfärbung des Glases durch Gold wird auch von Anderen erwähnt; derselben wurde aber erst mehr Aufmerksamkeit geschenkt nach der Entdeckung des Goldpurpurs im 17. Jahrhundert; man erhält denselben als dunkelrothen Niederschlag durch Vermischen der Chloride des Zinns und Goldes (s. Gold). Mit der Anwendung dieses Präparates zum Färben des Glases beschäftigte sich unter Anderen Kunkel, welcher zu seinen Versuchen von Kurfürst Friedrich Wilhelm 1600 Ducaten erhielt. In seiner schon erwähnten Schrift sagt er darüber:

„Es war ein *Doctor Medicinae*, mit Namen Cassius, der erfand die *Praecipitationem Solis cum Jove*, wozu vielleicht Glauber mag Anlass gegeben haben, solches stelle ich dahin. Dieser jetzt bemeldte

Doctor Cassius versuchte, es ins Glass zu bringen, wenn er es aber wollte in ein Glass *formiren*, oder wenn es aus dem Feuer kam, war es klar wie ein ander Krystall, und konnte es zu keiner beständigen Röthe bringen. Er mag aber dieses, als ein *curioser* Mann, bei den Glas-Lampen-Bläsern *observirt* haben, das offt durch *Malaxirung* in der Flamme der Lampen eine *Couleur* anders wird, als sie sonst ist, derowegen er solches auch versuchen wollen und also die schönste *Rubin-Couleur* gewahret worden. Als ich dieses erfuhr, legte ich alsofort Hand an, aber was ich vor Mühe hatte, die *Composition* zu treffen und zu finden, und wie man es beständig roth kriegen sollte, weiss ich am besten."

Das Geheimniss, auf welches er hier anspielt, erklärt er in dem erst nach seinem Tode erschienenen „Laboratorio chymico": „Es hat mit diesem Rubinglase die Art, dass, wenn das ☉ (Gold) anfänglich darunter schmelzet, es wie ein Krystall aus dem Feuer kommt, und erst hernach in einem gelinden Feuer ganz roth werden müsse."

Das Goldglas, das man jetzt noch durch Zusatz von Goldpurpur oder Goldchlorid darstellt, hat nämlich die Eigenschaft, beim raschen Abkühlen vollständig farblos zu werden; erhitzt man es aber dann, aber nicht bis zum Erweichen, so läuft es plötzlich durch die ganze Masse prachtvoll rubinroth an. Durch Zusatz von Zinn- oder Silberpräparaten können alle Töne zwischen Rosa und Purpurroth erzeugt werden.

Durch welche Goldverbindung die rothe Farbe des Glases erzeugt wird, ist nicht ermittelt; ebenso wenig ist bekannt, warum das Glas erst durch Anlaufen roth gefärbt wird. Einige nehmen an, dass es seine Farbe äusserst fein vertheiltem Gold verdanke, wofür spricht, dass, wenn man aus einer sehr verdünnten Goldlösung das Metall unter gewissen Bedingungen fällt, es sich in einem so fein vertheilten Zustande abscheidet, dass es in der Flüssigkeit, welche nur rothes Licht durchlässt, suspendirt bleibt. Die Menge des Goldes im Goldrubin ist sehr gering und beträgt etwa 0,05 bis 0,06 Proc.

(268) Kupferrubin. Rothes Kupferoxyd oder Cuproxyd färbt ebenfalls Glas sehr schön und intensiv roth; da dasselbe aber leicht höher oxydirt wird und das Cuprioxyd dem Glase eine grüne Farbe ertheilt, so setzt man Eisenhammerschlag oder andere reducirende Körper zu; auch durch Polen mit frischem Holz verhindert man die Oxydation. Nach dem Erkalten erscheint das Glas schwach grünlich und wird erst durch gelindes Erhitzen roth.

Die Darstellung dieses Glases war schon früh bekannt; in altrömischem Glase fand Klaproth Kupfer und Eisen. Im Anfange des 17. Jahrhunderts lehrte Neri, Kupfer zu calciniren, um damit Glas zu färben, und schreibt vor, Eisenfeile, Eisenhammerschlag und andere reducirende Körper zuzusetzen, damit die Farbe schön roth werde.

Auch Kunkel beschreibt seine Darstellung; aber später wurde die Kunst, rothes Glas ohne Goldpurpur zu bereiten, nur von Wenigen als Geheimniss betrieben und schliesslich als vollständig verloren betrachtet, bis 1828 Engelhard eine über diesen Gegenstand vom Berliner Gewerbeverein gestellte Preisaufgabe löste, und das Verfahren allgemein bekannt wurde.

Cuproxyd färbt Glas äusserst intensiv, weshalb es fast stets in der Form von Ueberfangglas dargestellt wird.

Ein weniger schönes Roth erzeugt man durch Eisenoxyd, welches man als Blutstein, Colcothar oder Röthel anwendet.

Zur Darstellung von gelbem Glas benutzt man Kaliumantimoniat oder Antimonglas (unvollständig oxydirtes und geschmolzenes Schwefelantimon), welche eine topasgelbe Farbe erzeugen. Andere gelbe Töne entstehen bei Anwendung von Silberchlorid oder Silberborat. Organische Körper erzeugen ebenfalls eine gelbe Färbung, was schon Thomas von Aquino wusste, da er vorschreibt, um künstlichen Topas zu erzeugen, solle man über das Gefäss, in welchem Glas schmilzt, Aloëholz legen. Man glaubte früher, dass diese Gelbfärbung von Kohle herrühre; Splitgerber hat indessen bewiesen, dass sie von Alkalisulfiden herrührt, welche aus den im Glassatze vorhandenen Sulfaten stammen.

(269) Grünes Glas erzeugt man durch Kupferoxyd, welches in antikem Glase schon vorkommt. Nach Seneca soll Demokrit von Abdera die Kunst verstanden haben, Smaragd künstlich nachzubilden, und Theophrast gegen 300 v. Chr. erwähnt ausdrücklich die Grünfärbung des Glases durch Kupfer. Andere grüne Nuancen erhält man durch Chromoxyd und Eisenoxyd und Eisenmonoxyd; die durch das letztere erzeugte Farbe ist unrein und hat wenig Feuer.

Kobaltoxyd färbt Glas schön blau und ist schon früh dazu angewandt worden; H. Davy fand Kobalt in allen von ihm untersuchten antiken Gläsern.

Violettes Glas ist durch Manganoxyd gefärbt und wird durch Zusatz von Braunstein und Salpeter dargestellt.

Um dunkel, fast schwarz gefärbtes Glas zu erzeugen, wendet man eine grössere Menge von Eisenmonoxyd an, zu dem man häufig noch Kupferoxyd oder Kobaltoxyd hinzufügt; ein sehr schönes Schwarz erhält man durch Iridiumsesquioxyd.

Die Eigenschaft dieser verschiedenen Metalloxyde, Glas zu färben, benutzt man zur Fabrikation künstlicher Edelsteine, welche man jetzt so ausgezeichnet darstellt, dass sie selbst das Auge des Kenners täuschen können; sie lassen sich aber leicht von den echten Steinen unterscheiden, da sie viel weicher sind und ein höheres specifisches Gewicht haben. Als Grundlage derselben dient der Strass, ein schon oben erwähntes, bleireiches Glas, das sich durch grossen Glanz und



hohes Lichtbrechungsvermögen auszeichnet. Auf je 1000 Thle. desselben nimmt man nach Donault-Wieland die folgenden Zusätze: Für Topas 40 Thle. Antimonglas und 1 Thl. Goldpurpur; schmilzt man 1 Thl. des Topassatzes mit 8 Thln. Strass zusammen und erhält die Temperatur des Ofens während 30 Stunden, so bildet sich Rubin. Zu Smaragd nimmt man 8 Thle. Kupferoxyd und 0,25 Thle. Chromoxyd; durch Vermehrung dieser Zusätze erhält man dunklere Nuancen. Saphir wird durch reines Kobaltoxyd erzeugt, von dem man 15 Thle. anwendet, und Amethyst entsteht durch Zusatz von 8 Thln. Manganperoxyd, 5 Thln. Kobaltoxyd und 0,2 Thln. Goldpurpur. Nimmt man 7 Thle. Antimonglas und 0,4 Thle. Kobaltoxyd, so erhält man Beryll oder Aquamarin, während 500 Thle. Antimonglas und je 4 Thle. Manganperoxyd und Goldpurpur Karfunkel oder syrischen Granat geben. Durch Abänderung der verschiedenen Verhältnisse kann man natürlich alle beliebigen Nuancen erzeugen.

(270) Aventuringlas oder künstlicher Aventurin ist ein von zahlreichen, goldglänzenden Kryställchen durchsetztes, röthliches bis grünliches Glas, das seinen Namen von einer sehr seltenen Quarzmodification erhalten hat, welche in Spanien und am Altai vorkommt und von zahllosen Glimmerkryställchen durchzogen ist. Der künstliche Aventurin, der den natürlichen an Schönheit weit übertrifft, soll schon im 13. Jahrhundert von Briani in Venedig entdeckt worden sein und zwar höchst wahrscheinlich durch einen glücklichen Zufall. Die Herstellung desselben, welcher als Schmuckstein und Bestandtheil von Mosaikarbeiten allgemein beliebt wurde, blieb ein Geheimniss weniger venetianischer Familien.

Im Jahre 1847 beschäftigte sich Pettenkofer[1]) mit der Darstellung des antiken Hämatins, eines undurchsichtigen, rothen Glases, und erhielt dabei zufällig künstlichen Aventurin. Seit dieser Zeit haben sich Verschiedene mit der Darstellung desselben abgegeben, aber es ist nicht gelungen, ihn in solcher Vollendung darzustellen, wie es noch in Venedig geschieht.

Aventuringlas ist ein weiches, überschüssiges Alkali enthaltendes Alkalikalkglas, das durch Kupferoxydul gefärbt und von zahllosen Kupferkrystallen durchzogen ist. Nach Hautefeuille stellt man erst ein grünes Kupferglas dar, zu dem man allmälig Eisenfeile setzt, bis sich ein rothes, undurchsichtiges Hämatinglas gebildet hat, welches man wohl bedeckt und, mit Asche überschüttet, langsam erkalten lässt, wobei sich künstlicher Aventurin bildet.

Chromaventurin ist ein dunkelgrünes Glas, in welchem glänzende, hellgrüne Flitter von Chromoxyd vertheilt sind. Man erhält

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **145**, 122.



ihn durch Zusatz von Kaliumdichromat zu einer Mischung für gewöhnliches weisses Glas.

Das weiche, gefärbte Schmelzglas, wie gefärbtes Email, welche zur Decoration von Bijouterien, Mosaikarbeiten u. s. w. verwendet werden, sind gewöhnlich weiche Kalibleigläser, welche durch die oben erwähnten Substanzen intensiver gefärbt sind, da sie nur in dünner Schicht auf Metall zur Verwendung kommen.

(271) Das Hartglas oder elastische Glas ist eine Erfindung von de la Bastie; man erhält es durch Eintauchen des rothglühenden Glases in erhitzes Oel, Fett oder Theer und langsames Erkalten darin. Das so gewonnene Product ist viel weniger zerbrechlich und hält viel leichter plötzliche Temperaturveränderungen aus, als gewöhnliches Glas. Auf den Boden geworfen, schwappt es wie Blech auf und giebt Metallklang; zerbricht es aber dabei, so zerfällt die ganze Masse in feine Splitter. Obwohl es Ritzen seiner Oberfläche, ohne zu brechen, erträgt, lässt es sich nicht mit dem Diamant schneiden. Das elastische Glas scheint sich demnach in einem Zustande zu befinden, welcher dem der Glasthränen sehr ähnlich ist. Nach Bowrée[1]) hängt die Temperatur des Bades sowohl ab von der, auf welche die Gegenstände vorher erhitzt waren, als auch von Dicke und Grösse der letzteren und der chemischen Zusammensetzung der Masse. So erfordert Krystall- und Bleiglas 60 bis 140° und gewöhnliches Glas 150 bis 315°, um gut gehärtet zu werden.

(272) Das Aetzen des Glases mit Flusssäure war schon im 17. Jahrhundert bekannt; aber erst in neuester Zeit benutzt man es zur Decoration von Glas, und seit etwa 20 Jahren macht es dem Schliff bedeutende Concurrenz. Gasförmige Flusssäure, sowie einige lösliche Fluoride bewirken eine matte Aetzung, während wässerige Flusssäure, je nach ihrer Concentration, eine mehr oder weniger durchsichtige Aetzung erzeugt.

Nach Tessié de Mothay und Maréchal erhält man das beste Matt durch Anwendung von einem Bad von 1000 Thln. Wasser, 250 Thln. krystallisirtem Fluorwasserstofffluorkalium, 250 Thln. käuflicher Salzsäure und 140 Thln. Kaliumsulfat. Das letztere Salz dient dazu, die Löslichkeit des sich bildenden Calcium- oder Bleifluorids zu verringern, wodurch sie sich auf den angeätzten Stellen krystallinisch abscheiden und so ein ungleichförmiges Aetzen bewirken, durch welches das verlangte körnige Matt erzeugt wird.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. 225, 360.



Porcellan- und Thonwaaren.

(273) Die Erfindung der Töpferkunst ist uralt; die Aegypter verstanden bereits gebrannte Steine und Thongefässe zu glasiren und feinere Töpferarbeit mit Email farbig zu bemalen. In Europa waren es die Etrusker, welche sich schon früh durch ihre Kunstfertigkeit in der Darstellung bemalter Töpferwaaren auszeichneten, und zu Plinius' Zeit waren verschiedene Städte Griechenlands und Italiens wegen ihrer kunstvollen Töpferarbeit berühmt. Porcellan war den Römern nicht bekannt, obwohl dessen Fabrikation schon längst von den Chinesen betrieben wurde; auch in ägyptischen Bauten sind einzelne, dem Porcellan nahe kommende Gefässe aufgefunden worden.

Die Glasirung der Thongefässe mit Bleioxyd und Zinnoxyd wurde im Mittelalter in Europa allgemeiner; sie wird zuerst von den Alchemisten Petrus Bonus und Albertus Magnus im Anfange des 13. Jahrhunderts erwähnt. In der folgenden Zeit machte die Töpferkunst weitere Fortschritte; Agricola veröffentlichte Verschiedenes über diesen Gegenstand, so unter Anderem, dass Bleiglätte nicht allein mit Zinnoxyd eine gute Glasur giebt, sondern auch die erstere allein sich mit unschmelzbarem Thon zu einer Glasur vereinigen lässt. Besonders aber zeichnete sich Palissy als Schriftsteller über die Töpferkunst aus. In verschiedenen Schriften, welche in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts erschienen, veröffentlichte er seine durch mühsame und ausdauernde Arbeiten erlangten Erfahrungen über die Einschmelzung von Farben auf gebrannte Gefässe, über die Güte der verschiedenen Thonarten und die Darstellung der Fayence.

Das Geheimniss der Porcellanbereitung wurde 1709 von Böttícher entdeckt; derselbe gab an, dass er die Darstellung des Steins der Weisen kenne, und wurde von August II. in Gewahrsam gehalten, da er ihm versprochen hatte, Gold für ihn darzustellen, und noch 1704 einen besonderen Contract mit ihm darüber abschloss. Als er aber nach längerem Arbeiten keine Erfolge aufweisen konnte, riss des Königs Geduld, und Bötticher konnte sich auf das Loos anderer angeblicher Alchemisten, am Galgen das Leben zu enden, gefasst machen, als ihn die Entdeckung der Porcellanbereitung rettete, an der er auf den Rath verständiger Freunde schon längere Zeit gearbeitet hatte. Er gestand dem Könige, dass er nie die Kunst besessen habe, den Stein der Weisen darzustellen, und derselbe, welcher einsah, welche Vortheile die Porcellanmanufactur bringen musste, verzieh ihm und ernannte ihn zum Director der jetzt noch so berühmten Porcellanfabrik in Meissen, wo er 1719 starb.

Die Darstellung des Meissener Porcellans wurde natürlich aufs Strengste geheim gehalten; der König von Preussen forderte den berühmten Chemiker Pott auf, seine Bestandtheile ausfindig zu machen.

Da derselbe keine sicheren Mittheilungen darüber erhalten konnte, so entschloss er sich, alle Substanzen, die möglicher Weise zur Fabrikation dienen könnten, zu untersuchen, und setzte sie einzeln und in mannigfachen Verhältnissen gemischt verschiedenen Hitzegraden aus. Ueber 30000 Versuche stellte er an und begründete so unsere Kenntniss über das Verhalten der Mineralien beim Erhitzen und trug viel zur Aufklärung über die Darstellung von Porcellan bei.

Um dieselbe Zeit suchte Réaumur die Darstellung des Porcellans zu ergründen; er fand, dass es durch Vereinigung zweier Erdarten gebildet wird, von denen eine unschmelzbar ist, und die andere, welche bei einer sehr hohen Temperatur schmilzt, mit der ersteren eine feuerbeständige, durchscheinende Masse bildet. Diese Arbeit nahmen 1758 Lauraguais, d'Arcet und Legay wieder auf, und es gelang ihnen, mit Maquer's Hülfe in Frankreich die Materialien zur Porcellanbereitung aufzufinden, und von 1769 an wurde in Sèvres echtes Porcellan angefertigt.

Noch im Anfange dieses Jahrhunderts war das Porcellan ein grosser Luxusartikel, jetzt ist es allgemein im Gebrauche; das Geheimniss, mit welchem früher die Fabrikation betrieben wurde, ist verschwunden und würde sich bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft nicht behaupten lassen. Es bestehen jetzt eine grosse Anzahl von Fabriken, welche darin wetteifern, das beste Product zu liefern, und der Gebrauch desselben ist nicht nur allgemein, sondern auch dem Chemiker unentbehrlich geworden.

(274) Das echte Porcellan ist hart, klingend und durchscheinend und wird von chemischen Reagentien wenig angegriffen. Nach Emmerling's Versuchen sind Wasser und Säuren selbst beim Kochen so gut wie ohne Einwirkung, und Alkalien greifen es weniger als Glas an, weshalb Porcellanschalen bei Analysen Glasgefässen vorzuziehen sind. Es verträgt in dünneren Massen rasche Temperaturveränderungen, ohne zu springen. Diese Eigenschaften machen es besonders werthvoll für den Chemiker; sein schönes Aussehen und die Eigenschaft, dass es sich leicht mit prachtvollen, feuerfesten Farben bemalen lässt, bedingen seine Verwendung für die verschiedenartigsten Hausgeräthe und Luxusgegenstände.

Das Hauptmaterial für seine Darstellung ist möglichst reiner Thon, welcher Kaolin oder Porcellanthon genannt wird und durch Verwitterung von reinem Feldspath oder von feldspathführenden Gesteinen entstanden ist. Reiner Feldspath hat die Formel $(KNa)_2Al_2Si_6O_{16}$ und reiner Kaolin $H_4Al_2Si_2O_9$; derselbe ist eine bestimmte chemische Verbindung und tritt manchmal in vier- oder sechsseitigen Plättchen auf, welche dem rhombischen System angehören; gewöhnlich aber findet er sich als weisse oder gelbliche Masse vor und enthält etwas Eisenoxyd und Kalk oder Magnesia. Der Porcellanthon findet sich in

China im Gebirge Kauling, woher sein Name stammt, und an anderen Orten; in Europa findet sich der feinste bei Limoges, aus dem das berühmte Sèvresporcellan gemacht wird; andere Lagerstätten sind in Cornwall, Sachsen, Nordamerika u. s. w. Die gewöhnlichen Thonarten sind Gemische von Kaolin mit Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Eisenoxyd, Kieselerde, organischen Materien und anderen Körpern.

Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger Thonarten:

	Kieselerde	Alaunerde	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Alkalien	Wasser
Kaolin von China . . .	50,63	32,74	2,64	0,50	0,27	2,52	10,01
„ „ Yrieux . . .	48,37	34,95	1,26	—	—	2,40	12,62
„ „ Aue	46,00	39,00	0,25	—	—	—	12,74
„ „ Cornwall . .	46,38	38,60	—	3,47	—	—	9,08
Steinmark von Cainsdorf	45,82	39,42	—	—	—	1,77	14,26
Pfeifenthon v. Strassburg	66,70	18,20	1,60	—	0,60	—	12,0
Stourbridgethon	63,30	23,30	1,80	0,73	—	—	10,30
Blauer Thon von Dorset	46,38	38,04	1,04	1,20	—	—	13,44

(275) Während Feldspath, wegen seines Gehalts an alkalischen Silicaten, bei hoher Temperatur zu einem Glase zusammengeschmolzen werden kann, sintert reiner Thon nur zusammen und bildet eine harte, aber poröse Masse. Diese Eigenschaften und die, dass Thon mit Wasser angerührt eine plastische Masse bildet, werden in der Porcellanfabrikation zu Nutze gemacht. Der Porcellanthon wird mit einem schmelzbaren Silicat oder Körpern, welche ein solches bilden, gemischt, welches in die Poren eindringt und so eine harte, durchscheinende und glänzende Masse erzeugt. Der Name Porcellan ist portugiesischen Ursprungs und von *porcellana* abgeleitet, einer Seemuschel, deren Schalen dem Porcellan sehr ähnlich sind, und welche im Deutschen Porcellanschnecke heisst.

Der gewöhnliche Zusatz ist Feldspath, ausserdem benutzt man auch Quarz, Kreide oder Gyps. Ueber die Zweckmässigkeit der angewandten Mischungsverhältnisse kann nur die Erfahrung entscheiden, da Kaolin selbst in seiner Zusammensetzung je nach der Fundstätte etwas wechselt.

In den verschiedenen Fabriken behält man den einmal für gut befundenen Satz möglichst genau bei; denn eine Aenderung würde nicht nur eine zum Feinbrennen der Masse verschiedene Temperatur bedingen, sondern auch, was vorzüglich in Betracht kommt, ein neuer Satz schwindet beim Erhitzen entweder mehr oder weniger als der

alte. Alle Thone haben nämlich die Eigenschaft, beim Brennen zu schwinden oder durch Zusammensintern ihre Masse zu verkleinern und zwar je nach ihrer Zusammensetzung in verschiedener Weise. Es ist nun äusserst schwierig, einen neuen Satz so herzustellen, dass er sich in demselben Maasse zusammenzieht, wie der alte, was aber nothwendig ist, da die Gegenstände, welche eine Fabrik liefert, häufig ergänzt werden sollen und sich einander ähnlich sehen und namentlich die gleiche Grösse haben müssen. Nun aber repräsentiren die Formen und Modelle ein bedeutendes Capital und können nicht mit jeder Veränderung des Satzes neu dargestellt werden. Wenn deshalb auch jeder Fabrikant sich scheut, die einmal erprobte Masse zu verändern, so ist er doch manchmal dazu gezwungen, da selbst Kaolin von derselben Lagerstätte nicht immer die gleiche Zusammensetzung hat und ausserdem der Fall eintreten kann, dass ein besseres Rohmaterial zur Verfügung steht. Bei Feldspath, Quarz oder Kreide hängt der Werth vorzüglich von ihrer Reinheit ab, beim Thon ausserdem von seinem Verhalten im Feuer. Ueber diesen Punkt haben Bischof und Richters umfassende Arbeiten angestellt, auf welche wir hier verweisen müssen [1]).

Wie weit die Mischung der Porcellanmasse in verschiedenen Fabriken abweicht, ergiebt sich aus folgenden Beispielen [2]).

In der Fabrik von Sèvres bei Paris gilt die Regel, die Materialien stets so zu mischen, dass die Masse die folgende Zusammensetzung hat:

Kieselsäure	Thonerde	Kalk	Kali
58,0	34,5	4,5	3,0 = 100

Die Materialien aber, welche in drei verschiedenen Jahrgängen angewandt wurden und obiger Zusammensetzung entsprachen, waren sehr verschieden:

	1836	1837	1843
Kaolin	70	64,0	48
Thoniger Kaolinsand . . .	9,2	18,0	48
Quarziger Kaolinsand . . .	12	15,0	—
Quarzsand von Aumont . .	5,3	0,1	—
Geschlämmte Kreide. . . .	3,5	2,9	4
	100,0	100,0	100

In Wien wurde 1865 folgende Masse benutzt:

Kaolin von Passau Nr. 1	101
„ „ „ Nr. 2	111
„ „ Zedlitz	98
Quarz	18
Feldspath	57
Kalk.	15
	400

1) C. Bischof, Dingl. polyt. Journ. 195 bis 211; Richters, ibid. 191 bis 197. — 2) Knapp, Lehrb. d. chem. Techn. 2, 304.

Chemische Zusammensetzung.

Kieselsäure	58,19
Thonerde	37,90
Eisenmonoxyd	0,56
Kalk	1,67
Magnesia	0,12
Kali	0,35
Natron	0,23
	99,02

Das Nymphenburger Porcellan wird ohne Feldspath dargestellt und ist ein Kalkporcellan, zu dem folgende Mischung dient:

Kaolin von Passau	Quarz von Bodenmais	Marmor
100	40	10

(276) Die Bestandtheile der Porcellanmasse müssen durch Mahlen und Schlämmen möglichst fein vertheilt werden; man mischt sie dann und schafft das vorhandene überschüssige Wasser weg, indem man sie in Säcken vorsichtig presst. Um sie möglichst gleichförmig zu machen, wird sie gehörig durchgeknetet und an einem feuchten Orte längere Zeit sich überlassen, wobei durch im Thon enthaltene organische Stoffe oder durch absichtlich zugesetztes Moorwasser oder Mistjauche eine faulende Gährung eintritt, welche die Plasticität wesentlich fördert. Ueber die Ursachen dieser günstigen Wirkung sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden; am wahrscheinlichsten erscheint, dass sie auf der Zersetzung der Silicate durch die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Kohlendioxyd beruht. Die gut durchfaulte Masse wird dann auf der Töpferscheibe oder durch Pressen in Formen weiter verarbeitet und die erhaltenen Gegenstände im Schatten bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Eine kleine Anzahl, wie Statuen u. s. w., werden nicht glasirt, sondern kommen als sogenannter Biscuit in den Handel; die meisten Porcellanwaaren werden aber mit einer Glasur überzogen; dieselbe muss nach dem Brennen einen dünnen, glasigen Ueberzug bilden, welcher innig an der Masse anhaftet; man setzt sie daher aus den Bestandtheilen der letzteren zusammen, aber macht sie durch gewisse Zusätze etwas leichtflüssiger. Die Glasur des Feldspathporcellans besteht daher aus einer Mischung von Feldspath, Kalk und mehr oder weniger Quarz und die des Kalkporcellans enthält mehr Kalk als dessen Masse.

Vor dem Glasiren wird das Porcellan einem vorläufigen Brennen, dem Verglühen, unterworfen, was in den obersten Stockwerken des Porcellanofens geschieht. Die verglühte Waare wird in Wasser getaucht, in welchem die fein geschlämmte Glasur suspendirt ist, und

man befestigt durch Aufsaugen von Wasser eine dünne Schicht des Pulvers. Sie wird dann wieder getrocknet und nun im heissesten Theile des Ofens feingebrannt; um sie vor der Berührung mit Aschentheilchen, Russ u. s. w. zu schützen, brennt man sie in aus feuerfestem Thon verfertigten Kapseln.

Wenn der Ofen die höchste Temperatur erreicht hat, wird er geschlossen und eine Woche lang allmälig abkühlen gelassen, was erforderlich ist, da der geschmolzene Feldspath ein Glas bildet, das wie das gewöhnliche durch rasches Kühlen sehr spröde wird.

(277) Die Porcellanmalerei ist ein Zweig der Glasmalerei; der einzige Unterschied ist, dass im letzteren Falle die Wirkung auf das durchgehende, im ersteren aber auf das auffallende Licht berechnet ist. Man benutzt daher zum Porcellanmalen dieselben Substanzen, welche man zum Färben von Glas verwendet, und theilt sie in zwei Gruppen.

Die Scharffeuerfarben sind so feuerbeständig, dass sie die Hitze des Scharffeuers aushalten und daher unter der Glasur aufgetragen werden und mit derselben dann zusammenschmelzen. Hierzu gehören Uranoxyd, Kobaltoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, Eisenoxyd und Titanoxyd. Die Muffelfarben sind Oxyde oder Salze, wie Iridiumoxyd, Cuprioxyd, Cuproxyd, Eisenchromat, Bleichromat, Silberchlorid, Goldpurpur u. s. w., welche im Scharffeuer verändert werden und daher nach dem Glasiren erst aufgetragen und in einer Muffel eingebrannt werden.

(278) Weiches oder französisches Fritteporcellan ist eine 1695 von Morin in Saint-Cloud erfundene, dem echten Porcellan ähnlich sehende Masse, die mit einer dem Krystallglas ähnlichen Bleiglasur überzogen ist. Man benutzt dazu einen Glassatz, welcher Thonerde, Kieselsäure und Alkalien enthält, und mischt diese Fritte mit Kalkmergel und Kreide. Das französische Fritteporcellan steht in seiner Zusammensetzung dem Kryolithglas viel näher als dem Porcellan.

Das englische Fritteporcellan dagegen schliesst sich in seiner Zusammensetzung mehr dem echten an. Man benutzt zu seiner Darstellung den Porcellanthon von Cornwall oder Pegmatit (*Cornish Stone*), ein sehr glimmerarmer, theilweise verwitterter Granit, Knochenasche (oder natürlich vorkommendes Calciumphosphat), Feuerstein, und zuweilen auch plastischen Thon oder Feldspath.

Die Glasur besteht aus Pegmatit, Soda, Feuerstein, Borax und Mennige. Da dieselbe viel leichter schmilzt als die Masse, so wird letztere erst beinahe gar gebrannt, ehe in einem zweiten kürzeren Feuer die Glasur aufgebrannt wird. Für Tafelgeschirr benutzt man eine bleifreie Glasur.

Die Masse des englischen Porcellans ist plastischer als die des echten, und lässt sich daher zu geringerer Scherbenstärke verarbeiten; die leichtflüssige Glasur gestattet, mit Leichtigkeit die schönsten Farben darauf einzubrennen; dagegen ist es weniger haltbar und widerstandsfähig gegen chemische Reagentien.

(279) Das feine **Steinzeug** nähert sich dem Porcellan insofern, als es ebenfalls aus Thon mit einem Flussmittel zusammengesetzt ist. Es ist daher durch seine Masse dicht und nicht porös; da aber die Masse nur halb verglast ist, so ist sie nicht oder nur an den Kanten durchscheinend. Zu seiner Darstellung benutzt man einen weniger feuerbeständigen Thon mit Pegmatit, Feuerstein und feldspathartigen Mineralien gemischt. Die Waare erhält gewöhnlich keine Glasur, da sich eine solche von selbst bildet; aber manchmal wendet man eine bleihaltige an; beim **Wedgwood**, das nach dem Erfinder genannt ist, bleibt die Glasur immer weg.

Das gewöhnliche englische Steinzeug, wozu man unreinere Materialien anwendet, wird auch Lambethwaare genannt, da es in dem am südlichen Themseufer gelegenen Theile Londons, der Lambeth heisst, in grosser Vollkommenheit dargestellt wird. Für den Chemiker hat es deshalb Interesse, da fast alle in chemischen Fabriken angewandten, Säuren und Salzen widerstehenden Apparate, wie Röhren, Ballons, Schalen, Töpfe, Hähne, Säurepumpen u. s. w. daraus angefertigt werden. Die fassförmigen Gefässe eignen sich ganz vorzüglich zur Condensation und Aufbewahrung von destillirtem Wasser im Laboratorium.

Das gewöhnliche deutsche Steinzeug wird aus einem gefärbten, plastischen Thon hergestellt, welcher beim Brennen eine harte, halbgeflossene Masse bildet und den man, um das Schwinden zu vermindern, mit Cement mischt. Man glasirt es, wie das englische, indem man gegen das Ende des Brennens Kochsalz in den Ofen wirft, welches sich verflüchtigt und durch den Wasserdampf der Verbrennungsgase unter Bildung von Salzsäure zersetzt wird, und das Natron sich mit dem Thon zu einem Natriumaluminiumsilicat verbindet. Man benutzte das Steinzeug, wie die englische Waare, für Haushaltungsgeschirre, Mineralwasserkrüge, für Gefässe zu verschiedenen chemischen Zwecken, wie **Woulff**'sche Flaschen zur Verdichtung von Salpetersäure, Säurehähne, Säureflaschen und überhaupt für Gefässe, in welchen mit Säuren in grösserem Maassstabe gearbeitet wird.

(280) Die **Fayence** wurde schon von den Arabern im 9. Jahrhundert angefertigt, und die Industrie derselben kam vom spanischen Festlande nach der Insel Majorka, woher sie den Namen **Majolika** erhielt, was der ältere toskanische Name für diese Insel ist; in Italien kam die Darstellung der Fayence, welche ihren Namen von der Stadt

Faënza im Kirchenstaat erhielt, im 13. Jahrhundert auf und gelangte vom 15. Jahrhundert an zu grosser Blüthe, und in Frankreich entwickelte sie sich im 16. Jahrhundert durch Palissy.

Die feine Fayence oder Halbporcellan stellt man aus weissem, plastischem Thon dar, zu dem man gemahlenen Quarz oder Feuerstein oder je nach Bedürfniss feldspathige Gesteine setzt. Sie ist nach dem ersten Brennen porös und klebt an der Zunge und erhält eine durchsichtige Glasur, die aus Borax, Quarz, Soda und Bleioxyd zusammengesetzt ist. Die gewöhnliche Fayence wird aus unreinem Thon dargestellt und ihre unansehnliche Färbung durch eine weisse, undurchsichtige Emailglasur verdeckt.

Die gemeine Töpferwaare wird ebenfalls aus unreinem Thon gewonnen, ist durch Eisenoxyd und andere Oxyde gelb, braun oder roth gefärbt und erhält in vielen Fällen eine leicht schmelzbare Bleiglasur, die man durch Vermischen von Bleiglätte oder auch Bleiglanz mit Thon darstellt.

(281) Von anderen aus Thon gefertigten Gegenständen haben für den Chemiker die verschiedenen Arten von Schmelztiegeln Interesse. Dieselben müssen bei hoher Temperatur weder reissen noch zusammensintern und schroffe Temperaturwechsel aushalten können.

Die hessischen Tiegel fertigt man aus einem Thon an, welcher aus etwa 71 Thln. Kieselsäure, 25 Thln. Thonerde und 4 Thln. Eisenoxyd besteht und den man mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ seines Gewichtes Quarzsand mischt. Da sie porös, von rauher Oberfläche und grobem Korn sind, eignen sie sich nicht für gewisse Schmelzarbeiten, für welche man die glatten Chamottetiegel verwendet, welche aus Thon angefertigt werden, den man mit schon gebranntem feuerfesten Thon (Chamotte) oder feinem Quarzsand mischt.

Für Metallschmelzungen, bei denen eine Oxydation möglichst vermieden werden soll, benutzt man kohlehaltige Tiegel, welche entweder, wie die sogenannten Passauer oder Ipser Tiegel, aus feuerfestem Thon und Graphit hergestellt werden, oder auch aus Coke und feuerbeständigem Thon, wozu man in England den Stourbridgethon anwendet.

Seltene Erdmetalle.

(282) Im Jahre 1794 fand Professor Gadolin in Abo in einem nach ihm benannten und 1788 zu Ytterby in Schweden aufgefundenen Mineral eine Erde, welche er als eine neue ansah; dieses wurde 1797 von Ekeberg bestätigt, welcher fand, dass Gadolin's Verbindung neben Beryllerde eine eigenthümliche Erde enthielt, die er Yttererde nannte. In einem anderen schwedischen, bei Riddarhyttan vorkommen-

den Mineral, welches früher für Tungstein (Calciumwolframat) gehalten, dann aber als davon verschieden erkannt wurde, entdeckte Klaproth 1803 einen eigenthümlichen, erdigen Bestandtheil, den er, da er sich beim Erhitzen gelbbraun färbte, Ochroiterde nannte; derselbe Körper wurde zu gleicher Zeit von Berzelius und Hisinger aufgefunden, welche ihn als das Oxyd eines neuen Metalles betrachteten, dem sie, nach dem kurz vorher entdeckten Planeten Ceres, den Namen Cerium beilegten und das Mineral Cerit nannten.

1819 fand dann Berzelius, dass die rohe Yttererde ebenfalls Ceroxyd enthält, und Mosander zeigte 1839 durch sehr sorgfältige Untersuchungen, dass im letzteren noch ein neues Oxyd vorkommt, dessen Metall er den Namen Lanthanum (λανθάνειν, verborgen bleiben), gab, und 1841 fand er noch ein drittes, neues Metall, das er Didymium nannte (δίδυμος, Zwilling).

Derselbe Chemiker zog 1843 aus weiteren Untersuchungen den Schluss, dass das Yttrium stets von zwei anderen Metallen begleitet ist, welche er nach den 5 und 4 letzten Buchstaben des Wortes Ytterby mit Terbium und Erbium bezeichnete; spätere Untersuchungen von Bahr und Bunsen[1]) ergaben, dass nur eines derselben mit Gewissheit existirt, für das sie den Namen Erbium beibehielten; aber durch die neuesten Forschungen von Delafontaine und Marignac[2]) ist die Existenz des Terbiums bewiesen, dessen gelbrothes Oxyd, wie Marignac dann fand, von einer Erde begleitet ist, deren Metall er Ytterbium nannte, um durch sein farbloses Oxyd an Yttrium und durch sein hohes Atomgewicht an Terbium zu erinnern[3]). Bei der Untersuchung von Ytterbiumoxyd aus Euxenit und Gadolinit fand Nilson darin noch ein neues Oxyd und nannte dessen Metall Scandium, weil die Mineralien, in denen es vorkommt, bis jetzt nur in Skandinavien gefunden wurden[4]). Dasselbe wurde fast gleichzeitig von Cleve entdeckt und näher untersucht[5]).

Endlich beobachtete Lecoq de Boisbaudran bei Untersuchung der Erden des Samarskit ein eigenthümliches Spectrum, das einem neuen Elemente zukommen musste und welches er Samarium nannte[6]). Dasselbe wurde ebenfalls von Cleve untersucht[7]).

Die Metalle der Cergruppe kommen in verschiedenen schwedischen, norwegischen, skandinavischen, sibirischen und grönländischen Mineralien (Cerit, Gadolinit, Orthit, Euxenit, Samarskit, Monazit, Thorit) vor, und zwar hauptsächlich als Silicate, seltener als Phosphate, Niobate, Tantalate, Titanate, Fluoride u. s. w.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 1. — [2]) Arch. Scienc. Phys. Nat. 1878, 273 und 283. — [3]) Compt. rend. 87, 578; Nilson, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 550; 13, 1430. — [4]) Nilson, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 554; 13, 1439; Compt. rend. 91, 118. — [5]) Ibid. 89, 419. — [6]) Ibid. 88, 322; 89, 212. — [7]) Journ. Chem. Soc. 43, 362; Ber. deutsch chem. Ges. 16, 2493; 19, Ref. 287.

Die folgenden Analysen geben ein Bild von der Zusammensetzung einiger derselben:

Cerit von Bastnäs (Hermann).

SiO_2	21,35
Ce_2O_3	60,99
La_2O_3	3,51
Di_2O_3	3,90
FeO	1,46
CaO	1,65
H_2O	6,31
CO_2	0,83
	100,00

Orthit von Grönland (Rammelsberg).

SiO_2	33,78
Al_2O_3	14,03
Fe_2O_3	6,36
Ce_2O_3	12,63
La_2O_3	5,67
FeO	13,63
CaO	12,12
H_2O	1,78
	100,00

Gadolinit von Ytterby (König).

SiO_2	22,61
Y_2O_3	34,64
Ce_2O_3	2,86
Er_2O_3	2,93
Di_2O_3	8,38
La_2O_3	3,21
Fe_2O_3	4,73
FeO	9,76
BeO	6,96
CaO	0,83
MgO	0,15
Na_2O	0,38
H_2O	1,93
	99,37

Euxenit von Hitteroë (Jehn).

Nb_2O_5	18,37
TiO_2	34,90
UO_2	7,75
Al_2O_3	5,41
Ce_2O_2	8,43
Y_2O_3	13,20
FeO	2,54
MgO	3,92
CaO	1,63
H_2O	2,87
	99,02

Monazit von Nord-Carolina enthält nach Waldron Schapleich durchschnittlich 28,3 Proc. Ceroxyd, 15,8 Proc. Didymoxyd und 13,3 Proc. Lanthanoxyd.

Lanthan, Cer und Didym sind auch in der Asche des Tabaks, der Rebe, Buche und Gerste, sowie auch im Urin aufgefunden worden [1]).

Die seltenen Erdmetalle liefern in Wasser und Säuren schwer lösliche oxalsaure Salze, so dass die Oxalsäure zur Abscheidung derselben benutzt werden kann. Die wasserfreien Sulfate derselben sind in kaltem Wasser leicht, in warmem Wasser nur allmälig löslich. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle geben dieselben Doppelsalze von der Zusammensetzung $M_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$, welche in Wasser mehr oder weniger löslich sind. Einige dieser Salze zeichnen sich dadurch

[1]) Cossa, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 2414.

aus, dass dieselben in gesättigten Lösungen von Alkalisulfaten schwer löslich oder unlöslich sind, welches Verhalten zur Trennung einzelner Erden benutzt wird. Die Formiate der seltenen Erden sind zum Theil leicht, zum Theil sehr schwer löslich in Wasser. Die Nitrate unterscheiden sich vielfach dadurch, dass sie beim vorsichtigen Erhitzen, mehr oder weniger leicht, unter Abscheidung der Oxyde, zersetzbar sind. Auch dieses Verhalten wird vielfach zur Trennung angewendet.

(283) Die Trennung der Metalle dieser Gruppe von einander und die Darstellung ihrer reinen Verbindungen ist ausserordentlich schwierig. Von den verschiedenen Methoden, welche vorgeschlagen worden sind, sollen zunächst die, welche Bunsen[1]) bei seinen spectralanalytischen Arbeiten benutzte, beschrieben werden. Derselbe sagt:

„Da die vollständige Trennung dieser Erden besondere Schwierigkeiten darbietet und die bekannten bisher benutzten Methoden in den meisten Fällen sich als unzureichend erweisen, so scheint es mir nöthig, etwas ausführlicher auf die Darstellung des völlig reinen Materials einzugehen, mit welchem die hierher gehörigen Spectren festgestellt worden sind.

„Zur Gewinnung der reinen Cerverbindung diente Cerit von Utoë. Das pulverisirte Fossil wurde mit concentrirter Schwefelsäure in einem nur $^1/_8$ angefüllten hessischen Tiegel zu einem Brei vermischt, die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen des Tiegels bis zur angehenden Glühhitze entfernt, der aufgequollene, zu Pulver zerdrückte Inhalt des Tiegels in Wasser von nahe 0° unter Vermeidung jeder Erhitzung eingetragen und die Salzlösung von dem hinterbliebenen Rückstande durch Filtration getrennt. Dieser letztere giebt durch mehrmalige Wiederholung derselben Behandlung mit Schwefelsäure noch erhebliche Mengen Salzlösung. Aus der völlig neutralen, mit Schwefelwasserstoff von Arsenik, Molybdän, Wismuth, Kupfer und Blei befreiten, darauf mit Salzsäure stark angesäuerten und durch Einleitung von Chlor wieder oxydirten Lösung werden die Oxyde des Cers, Lanthans und Didyms durch Oxalsäure gefällt. Die durch Glühen in einer Porcellanschale über Kohlenfeuer aus den gefällten Oxalaten erhaltenen Oxyde löst man in Salpetersäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ein. Wird die nach dem Erkalten amorph gestehende Masse in kaltem Wasser gelöst und mit Wasser, das auf 1 Liter nur 2 ccm concentrirte Schwefelsäure enthält, eine Zeit lang gekocht, so fällt der grösste Theil des Ceroxydes als basisch schwefelsaures Salz nieder. Man wendet auf 250 g der Ceroxyde 3 Liter des angesäuerten Wassers an. Der mit ebenso viel angesäuertem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird zur weiteren Reinigung durch Eindampfen mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von verdünnter

---

[1]) Pogg. Ann. 155, 375.



Schwefelsäure gelöst und die Lösung durch Eintragen in einige Liter kochenden Wassers abermals gefällt. Erst wenn das Lösen, Fällen und Auswaschen in gleicher Weise noch zwei- bis dreimal wiederholt ist, kann man jede Verunreinigung des Niederschlags als beseitigt betrachten. Bei diesen wiederholten Fällungen bleibt der grösste Theil des Cers neben den übrigen Ceritoxyden in Lösung, so dass aus 100 g der gemischten Oxyde nur wenige Gramm der reinen Cerverbindung erhalten werden. Aus sämmtlichen bei der Darstellung abfallenden Lösungen lässt sich selbstverständlich auf dieselbe Weise wieder reines Product gewinnen.

„Zur Darstellung der reinen Lanthanverbindungen eignet sich am besten die aus dem Cerit erhaltene Salzlösung, aus welcher durch Zusatz von kochendem, schwefelsäurehaltigem Wasser die erste Abscheidung des basisch schwefelsauren Ceroxyds stattgefunden hat. Man kocht dieselbe mit pulverisirtem, natürlich vorkommenden Magnesit, wodurch fast alles noch gelöste Ceroxyd niedergeschlagen wird. Nach Entfernung desselben wird die mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch Oxalsäure gefällt, der Niederschlag in einer Porcellanschale über Kohlenfeuer bis zur Zerstörung der Oxalsäure erhitzt, die gebildeten Oxyde in Schwefelsäure gelöst und die nach Entfernung des Säureüberschusses durch Abdampfen mit Wasser verdünnte Lösung abermals mit Magnesit gekocht. Die jetzt nur noch Spuren von Cer enthaltende Flüssigkeit wird noch zwei- bis dreimal derselben Behandlung mit Oxalsäure und Magnesit unterworfen, die jetzt erhaltenen Oxyde in Schwefelsäure gelöst und die abgedampften schwefelsauren Salze in angehender Glühhitze entwässert. Um daraus eine völlig didymfreie Lanthanverbindung zu gewinnen, ist immer noch die ursprüngliche von Mosander angegebene Darstellungsmethode die einfachste und sicherste: Man löst die entwässerten schwefelsauren Salze in möglichst wenig Wasser von 0^0 bis 5^0 durch portionenweises Eintragen auf, erwärmt die concentrirte Lösung, bis sich das Lanthansalz in Gestalt einer weissen, breiigen Masse feiner, verfilzter Nadeln ausgeschieden hat, und saugt die Mutterlauge, welche zur Darstellung des reinen Didyms zurückgestellt wird, mittelst der Wasserluftpumpe in einem mit Dampf auf 100^0 erhitzten Trichter aus. Die bei beginnender Glühhitze entwässerte Salzmasse wird abermals ganz auf dieselbe Weise behandelt und diese Behandlung noch sechs- bis achtmal wiederholt.

„Zur Darstellung der Didymverbindungen, für deren Reinheit es bisher an jedem Beweis gefehlt hat, diente die von dem schwefelsauren Lanthanoxyd abfiltrirte Mutterlauge. Alle bisher vorgeschlagenen Reinigungsmethoden des Didyms geben Producte, in denen sich bedeutende Verunreinigungen von Lanthan leicht im Funkenspectrum nachweisen lassen. Die Beseitigung dieser Verunreinigungen ist mir nur auf folgende sehr umständliche Weise gelungen: Versetzt man das nach Mosander's ursprünglicher Vorschrift möglichst rein erhaltene schwefel-

saure Didymoxyd trofenweise unter stetem Umrühren mit Oxalsäure, so lösen sich die anfangs niederfallenden Oxalate des Didyms und Lanthans wieder auf, bis ein Zeitpunkt eintritt, wo durch weiteren Zusatz der Säure eine permanente, beim Umschütteln krystallinisch werdende, amethystfarbige Fällung sich zu zeigen beginnt. Diese erste didymreiche Portion der Fällung wird von den späteren lanthanreichen getrennt, um weiter verbreitet zu werden. Man verwandelt sie dann in neutrales, völlig wasserfreies, schwefelsaures Didymoxyd, behandelt dieses abermals in derselben Weise und wiederholt diese Behandlung so lange, bis sich in dem letzten Producte keine Lanthanlinien im Funkenspectrum mehr erkennen lassen."

(284) Bei der Darstellung reiner Yttrium- und Erbiumverbindungen verfuhren Bunsen und Bahr[1]) auf folgende Weise. Gadolinit wurde durch Erhitzen mit Salzsäure aufgeschlossen und die Lösung der Chloride mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag, der die Oxalate des Yttriums, Erbiums, Cers, Lanthans, Didyms, Calciums und Magnesiums nebst einer Spur von Manganoxalat und Kieselsäure enthielt, wurde in die Nitrate verwandelt und deren Lösung mit einem Ueberschuss von festem Kaliumsulfat behandelt, wobei sich Doppelsalze von Cer, Lanthan und Didym mit Kaliumsulfat bilden, welche in einer Lösung des letzteren Salzes nicht löslich sind. Aus der Lösung wurden dann Yttrium und Erbium durch Oxalsäure gefällt, die Oxalate durch Erhitzen in die Oxyde verwandelt, welche mit heissem Wasser gewaschen wurden, um Kaliumcarbonat zu entfernen. Sie wurden dann wieder in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung als Oxalate gefällt, welche wieder durch Glühen in die Oxyde übergeführt wurden, und diese Operationen so lange wiederholt, bis die salpetersaure Lösung nicht mehr das charakteristische Absorptionsspectrum des Didyms zeigte. Die Lösung wurde dann mit Ammoniak gefällt, wobei noch vorhandenes Calcium und Magnesium in Lösung blieben, und der Niederschlag in Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt.

Um Yttrium von Erbium zu trennen, wurden die Oxalate in die Nitrate übergeführt, die Lösung in einer Platinschale eingedampft, bis Blasen von salpetrigen Dämpfen auftraten, und dann die Schale durch kaltes Wasser schnell abgekühlt. Die erhaltene spröde, glasige Masse wurde in so viel warmem Wasser gelöst, dass beim Kochen kein Niederschlag entstand. Beim langsamen Erkalten schieden sich Nadeln von yttriumhaltigem Erbiumnitrat aus, welche durch Decantation von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser, das 3 Proc. Salpetersäure enthielt, gewaschen wurden. Die Mutterlauge gab bei ähnlicher wiederholter Behandlung wieder Krystalle, welche immer an Yttrium reicher wurden. Durch Mischen der ersten reineren Krystallisationen und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 1.



Umkrystallisiren wurden sie weiter gereinigt und durch Wiederholung dieser Operationen wurde reines Erbiumnitrat erhalten.

Zur Darstellung reiner Yttriumverbindungen benutzt man obige Mutterlaugen, welche neben Erbium auch noch andere Metalle der Gruppe enthalten. Sie werden daher wiederholt mit Kaliumsulfat behandelt, bis die Lösung nicht mehr das Absorptionsspectrum des Didyms zeigt. Das erbiumhaltige Yttriumsulfat wird nun in Nitrat verwandelt und dasselbe bis nahe zur Rothgluth erhizt. Der Rückstand giebt an Wasser fast reines, basisches Yttriumnitrat ab und durch Wiederholung erhält man schliesslich ein Product, welches das Absorptionsspectrum des Erbiums nicht mehr erkennen lässt.

Mosander bewirkt die Trennung der seltenen Erden durch fractionirte Fällung mit Ammoniak, welche Operation oftmals wiederholt werden muss. Krüss (Ann. Chem. Pharm. **265**, 7) findet es zweckmässig, die fractionirte Fällung in ganz verdünnter Lösung vorzunehmen, so dass auf Zusatz von Ammoniak erst nach einiger Zeit eine Fällung entsteht. Da selbst ganz verdünntes Ammoniak sich einzelnen Gemischen der seltenen Erden als zu starke Base erwies, so hat Krüss (Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 108) das Verhalten der Gadoliniterden gegen Anilin mit Erfolg zur Trennung der Erden benützt. Die Trennung wird entweder durch partielle Zersetzung der Chloride in alkoholischer Lösung oder Behandeln der Hydroxyde mit salzsaurem Anilin bewirkt. Auch das Kaliumchromat ist von Krüss (loc. cit. **3**, 92) als Fractionirmittel zur Trennung der Erden angewendet worden. Das bereits erwähnte Verhalten gegen Oxalsäure, sowie gegen Ameisensäure, kann ebenfalls zur Trennung Anwendung finden (Mosander, Journ. f. prakt. Chem. **30**, 288, Delafontaine, Ann. Chem. **134**, 99, Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **103**, 628, Roscoe, Ber. deutsch. chem. Ges. **15**, 1274). Krüss (Ann. Chem. Pharm. **265**, 21) hat festgestellt, dass durch Auskochen der Oxalate mit Kaliumoxalat vorzugsweise Didym neben farblosen Erden in Lösung geht.

Dass durch partielle Zersetzung der Nitrate eine Trennung der Erden bewirkt werden kann, wurde oben bereits angedeutet. Die Nitrate schmilzt man bis zum Auftreten von Stickstoffoxyd, löst die erkaltete Schmelze in wenig heissem Wasser und saugt das abgeschiedene basische Salz ab. Die Lauge wird eingedampft und der Rückstand wiederum geschmolzen. Auf diese Weise entstehen eine Anzahl von Fractionen, welche weiter getrennnt werden (Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **137**, 1). In einzelnen Fällen empfiehlt es sich, zur Bildung überbasischer Salze das Erhitzen der Nitrate bis zur Dickflüssigkeit der Schmelze fortzusetzen (vergl. Deville, Compt. rend. **59**, 270; Marignac, ibid. **87**, 578 und Nilson, Ber. deutsch. chem. Ges. 1880, 1430).

Auer von Welsbach (Monatshefte für Chemie **4**, 430) rührt in die heisse Lösung der Nitrate Oxyde, wodurch dieselbe basisch wird und nach Erkalten oder Kochen mit Wasser basische oder überbasische

Salze gebildet werden. Wendet man die Methode zur Trennung von Ytterbium und Scandium von Erbium an, so gehen die ersteren beim Erhitzen bis nahe zum Kochen in den entstehenden Niederschlag über[1]).

Ueber die Trennung des Cers von Lanthan und Didym äussert sich O. N. Witt in der Zeitschrift für Chemische Industrie (Aprilheft 1896) wie folgt:

Die Trennung von Cer, Lanthan und Didym wird bekanntlich zu den schwierigsten Aufgaben gerechnet. In neuerer Zeit scheint man ziemlich allgemein die von Auer von Welsbach (Monatshefte für Chemie 6, 477) angegebene Methode für die zweckmässigste zu halten. Die etwas unklaren Mittheilungen dieses Forschers sind durch Schottländer (Die Metalle der Cergruppe, Ber. deutsch. chem. Ges. 1892, Bd. 25, S. 378 bis 394) vervollständigt worden, dessen Angaben die kleinsten Details berücksichtigen und eine vortreffliche Anleitung zur Ausführung der Trennung bilden. Ich bin indess bei meinen Versuchen zu der Ueberzeugung gelangt, dass, soweit es sich bloss um die Trennung des Cers von den beiden anderen Metallen handelt, eine geeignete Modification der alten Mosander'schen Methode am raschesten und vollständigsten zum Ziele führt, und auch die beste Aussicht für eine etwaige Verwendung im Grossbetriebe darbietet. Mosander hat bekanntlich die Trennung in der Weise vorgenommen, dass er in ein Gemisch der mit Wasser übergossenen Oxyde einen Chlorstrom einleitete. Dabei wird das Ceroxyd in Cerdioxyd verwandelt, welches unlöslich ist, während die gleichzeitig entstandene Salzsäure die Oxyde des Didyms und Lanthans als Chloride in Lösung bringt. Es ist zu diesem Zweck keineswegs erforderlich, die Oxyde rein darzustellen. Es genügt, die Lösung des Gemisches der Chloride mit Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction zu versetzen und alsdann unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorgas so lange einzuleiten, als dasselbe absorbirt wird. Bei dieser Operation ist es nicht zweckmässig, die Kalilauge durch Natronlauge zu ersetzen, da nach unseren Beobachtungen das Cerdioxyd in Kochsalzlösung etwas löslich ist, in Chlorkaliumlösung dagegen nicht. Nach der Beendigung der Chlorbehandlung wird eine Probe der abfiltrirten Flüssigkeit auf die Gegenwart von Cer geprüft, was ausserordentlich leicht geschehen kann durch die von Lecoq de Boisbaudran angegebene Probe mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. Sollte die Lösung cerhaltig sein, so genügt es, aufs Neue Kalilauge zuzusetzen und abermals mit Chlor zu behandeln. Ist die Flüssigkeit cerfrei, so wird sie von dem ausgeschiedenen gelb gefärbten Cerdioxyd abfiltrirt und dieses letztere wird mit 5 proc. Chlorkaliumlösung vollkommen ausgewaschen. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst. Zeigt diese Lösung bei spectroskopischer Betrachtung

[1]) Vergl. auch: A. Bettendorf, Studien über die Erden der Cerium- und Yttriumgruppe. Ann. Chem. Pharm. 256, 159 bis 170.



noch die Absorptionsstreifen des Didyms, so muss die Chlorbehandlung wiederholt werden, ist sie dagegen didymfrei, so wird man auch die Abwesenheit von Lanthan annehmen dürfen, man kann alsdann durch Zusatz von Oxalsäure zur Didymlösung das gesammte Cer in vollkommen reinem Zustande als Oxalat gewinnen [1].

L. M. Dennis (Journ. Amer. Chem. Soc. 1896, 18, 947) [2] hat das stickstoffwasserstoffsaure Kalium (KN_3) mit Erfolg zur Trennung des Thoriums von allen anderen seltenen Erden angewendet; durch dieses Reagens wird das Thorium allein, in Form von Hydroxyd, gefällt. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:

$$Th(NO_3)_4 + 4\,KN_3 = Th(OH)_4 + 4\,KNO_3 + 4\,HN_3.$$

Das stickstoffwasserstoffsaure Kalium eignet sich daher auch zur quantitativen Bestimmung des Thoriums selbst neben anderen Erden.

Das grosse Lichtemissionsvermögen, welches die Yttriumverbindungen, sowie die von Erbium, Lanthan, Cer und Thorium besitzen, hat Auer von Welsbach zur Herstellung von Glühkörper für Incandescenzgaslicht praktisch verwerthet. Bei der grossen Bedeutung, welche die Auer'schen Leuchtkörper in der Beleuchtungstechnik erlangt haben, mögen die bezüglichen interessanten Patentbeschreibungen hier wörtlich Platz finden.

„Lanthanoxyd, Yttriumoxyd und andere seltene Erden vereinigen sich in den verschiedensten Verhältnissen mit Magnesia oder Zirkonoxyd, sobald sie im Zustande molecularer Mischung heftig geglüht werden, zu eigenartigen Körpern, deren Eigenschaften sich aus jenen der einzelnen Bestandtheile nicht mehr ableiten lassen. Es hat in diesen Fällen eine chemische Bindung der einzelnen Bestandtheile stattgefunden.

Diesen Körpern eigenthümlich ist ein enormes Licht-Emissionsvermögen und eine hohe Widerstandsfähigkeit beim Glühen in einer entleuchteten Flamme.

Diese Eigenschaften besitzen die Zirkonverbindungen der seltenen Erden in noch höherem Grade als die ähnlichen Magnesiaverbindungen. An einer späteren Stelle der Beschreibung findet sich die Begründung, weshalb es sich empfiehlt, zur Herstellung eines derartigen Leuchtkörpers keine Combination unter obigen Substanzen solcherart zu treffen, dass in derselben Magnesia und Zirkon vorkommen, und lässt es diese Begründung gerechtfertigt erscheinen, dass ich in Nachstehendem von „Zirkonverbindungen" und „Zirkonmänteln" und von „Magnesiaverbindungen" und „Magnesiamänteln" kurzweg spreche. Beide Gruppen aber eignen sich als Glühkörper für Leuchtzwecke vorzüglich; sie können beide in feinst vertheilter Form mehrstündiger Weissgluth

---

[1]) Die analytischen Methoden zur Trennung der seltenen Erden sind in „Select Methods in Chemical Analysis" von William Crookes (3. Auflage, London 1894, Longmann, Green & Co.) ausführlich zusammengestellt. — [2]) Vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 412.



ausgesetzt werden, ohne nennenswerth zu sintern, ohne beträchtlich von ihrem Emissionsvermögen einzubüssen und ohne sich zu verflüchtigen.

Die Verbindungen von Lanthanoxyd, Yttriumoxyd, Zirkonoxyd und Magnesia haben obige Eigenschaften, die in ihrer Gesammtheit keinem bisher für Incandescenzzwecke in Anwendung gebrachten Material zukommen, ja sogar, die keinem der Bestandtheile für sich auch nur in vergleichbarem Maasse zukommen. Die Verbindungen von je zwei der obengenannten Körper haben jedoch theilweise ähnliche Eigenschaften wie jene Verbindungen. Im Vergleich mit der Natur der einzelnen Bestandtheile hat es den Anschein, als würde sich deren an und für sich nicht unbedeutendes Emissionsvermögen in ihren Verbindungen geradezu potenzirt haben. Aehnliches gilt in den meisten Fällen bezüglich ihrer Widerstandsfähigkeit.

Wie schon oben angedeutet, ist die Zusammensetzung dieser Leuchtkörper an kein ganz bestimmtes Verhältniss der einzelnen Componenten gebunden.

Nun mag das Mengenverhältniss der wichtigsten dieser „Erdenlegirungen" im Folgenden Platz finden, wie es sich nach vielen Versuchen als am vortheilhaftesten erwies.

Von den Magnesiaverbindungen der seltenen Erden ergab ungefähr folgende Zusammensetzung das beste Resultat:

60 Proc. Magnesia (MgO),
20 „ Lanthanoxyd (La_2O_3),
20 „ Yttriumoxyd (Y_2O_3).

Von den Zirkonverbindungen die folgende:

60 Proc. Zirkonerde (ZrO_2),
30 „ Lanthanoxyd (La_2O_3),
10 „ Yttriumoxyd (Y_2O_3),

oder auch:

50 Proc. Zirkonerde (ZrO_2),
50 „ Lanthanoxyd (La_2O_3).

Mit dem Steigen des Gehaltes an Yttriumoxyd wird das Licht mehr und mehr gelbweiss, ohne jedoch an Intensität zu verlieren.

In obigen Verbindungen kann wegen der Kostbarkeit der seltenen Erden der Gehalt an letzteren bis zu 20 Proc. sinken, ohne dass die betonten Eigenthümlichkeiten erheblich leiden würden; das gilt auch in Bezug auf das Emissionsvermögen, welches in dieser Hinsicht vorerst tangirt wird.

Es muss noch hervorgehoben werden, dass das Yttriumoxyd in diesen Verbindungen durch ein Gemenge der sogenannten Ytteriterden, und das Lanthanoxyd durch ein Gemenge didymfreier, wenig Cer enthaltender Ceriterden ersetzt werden kann.

„Ytteriterden" wie „Ceriterden" sind Bezeichnungen, wie sie von deutschen Chemikern (R. W. Bunsen) gebraucht werden, und versteht man unter Ytteriterden die Oxyde der Elemente der Yttriumgruppe,

wie z. B. Ytterbium u. s. w., und unter Ceriterden vornehmlich die Erden des Cers. Eine Reihe von Körpern steht in Betreff des chemischen Verhaltens inmitten dieser Gruppen und wird dann gewöhnlich entweder der einen oder der anderen beigezählt, so z. B. das Terbium. „Ytterit- und Ceriterden“ umfassen sonach in meinem Sinne alle Körper dieser Classe.

Bemerkenswerth sind noch die Zirkonverbindungen der Didymelemente. Das Neodymzirkon giebt höchst intensives, prachtvoll orangefarbenes Licht. Eine kleine Beimischung davon zu jenen obengenannten weissleuchtenden Gemengen lässt das Licht in allen Farben von Weiss zu Gelb abtönen. Das Erbinzirkon giebt intensives grünes Licht. Es genügt ein sehr kleiner Zusatz von Erbin zu den obigen Mischungen, um das weisse Licht in grünliches zu verwandeln.

Es erübrigt noch, hervorzuheben, dass die seltenen Erden mit Zirkonerden allem Anschein nach auch Verbindungen nach constantem Verhältniss geben, deren Existenz von vornherein wahrscheinlich ist. Nach dem oben Gesagten ist dies aber für das beschriebene Verfahren irrelevant. Es ist weiter noch anzuführen, dass die seltenen Erden unter einander eine gewisse Verbindungsfähigkeit besitzen und sind derartige Mischungen für die technische Verwendung zur Lichterzeugung ebenfalls geeignet.

Um alle diese angeführten Verhältnisse verständlicher zu machen, greife ich aus dem mir vorliegenden umfangreichen Material einige der markantesten Thatsachen heraus. Ich setze in den folgenden, möglichst leicht verständlich geschriebenen Ausführungen voraus, dass die Erden in Form eines Gewebes, in unten beschriebener Weise gewonnen, vorliegen.

a) Lanthanoxyd für sich, in der gewöhnlichen entleuchteten Flamme (Bunsen-Brenner) erhitzt, giebt gelbes Licht. Es zerfällt ausserhalb der Flamme nach kurzer Zeit zu feinem, weissem Pulver. Zirkonoxyd giebt unter gleichen Umständen mattweisses Licht; das Emissionsvermögen nimmt allmälig ab, das Gewebe ist beständig, doch ohne jede Festigkeit.

Aus der Vereinigung der beiden Körper in etwa gleichen Gewichtstheilen resultirt eine Substanz, die, unter gleichen Umständen erhitzt, in taghell weissem Lichte strahlt, dessen Intensität so gross ist, dass das Emissionsvermögen der einzelnen Bestandtheile ungefähr um das Fünffache übertroffen wird; sie ist in selbst stark säurehaltiger Luft völlig beständig und sintert nach selbst vielhundertstündiger Erhitzung fast nicht, ebenso bleibt das Emissionsvermögen nahezu das Gleiche, und ist die Widerstandsfähigkeit des Gewebes gegen jeden Einfluss bedeutend grösser, als jene des Zirkongewebes.

b) Der durch Vereinigung von Lanthanoxyd und Magnesia entstehende Körper zeigt ein ähnliches, von der Art der Bestandtheile verschiedenes Verhalten. Ein Magnesiagewebe giebt nur in der äusser-

sten Zone der Flamme einiges, doch völlig weisses Licht. Im Innenraum der Flamme erhitzt, leuchtet sie fast nicht. Sie sintert sehr stark. Lanthanoxyd und Magnesia sind weiss. Durch die Verbindung der beiden resultirt ein tiefbrauner, nach tagelangem Erhitzen etwas heller werdender Körper, der in allen Theilen der Flamme mit intensivem weissen Licht leuchtet. Er sintert wenig und ist völlig beständig.

c) Die durch Vereinigung der seltenen Erden unter einander gebildeten Körper seien gleichfalls flüchtig berührt; z. B. Ceroxyd hält einen kleinen Gehalt von Lanthanoxyd und von Oxyden der Didymelemente so fest zurück, dass trotz der leichten Löslichkeit der letzteren in Salpetersäure kochende Salpetersäure wirkungslos ist.

Zum Schluss dieser Ausführungen mag als allgemein geltend betont werden, dass in den Magnesiaverbindungen Magnesia gewissermaassen die Base ist, in den Zirkonverbindungen aber die seltenen Erden die Rolle einer solchen spielen.

Von dieser wissenschaftlichen Anschauung aus ist es begreiflich, dass eine Vermischung der Theile der beiden Gruppen Magnesia-Zirkon nicht zu denselben günstigen Resultaten führen wird, da Magnesia-Zirkon kein grosses Emissionsvermögen besitzt, und hat thatsächlich die Erfahrung dies bestätigt. Ein Gehalt an Magnesia bei den Zirkonerden trübt die geschilderten günstigen Verhältnisse wesentlich. Das Leuchtvermögen solcher Mischungen sinkt unter das der entsprechenden Magnesiaverbindung herab.

Da die oben bezeichneten Verbindungen in der Flamme sich nur nach vorangegangener molecularer Mischung bilden können, andererseits der enthaltende Körper nur in sehr fein vertheilter Form von dem gewöhnlichen Gasbrenner in den Zustand des höchsten Weissglühens versetzt werden kann, so werden die zur Anwendung kommenden Substanzen im richtigen Mengenverhältniss als Salze, die beim Glühen unter Zurücklassung der Erde zerstörbar sind, gemeinsam in Lösung gebracht, und werden mit dieser Lösung Gewebe imprägnirt und diese direct in der Flamme verascht. Nach wenigen Minuten heftigen Glühens ist dieser Rückstand nahezu in seine bleibende Gestalt übergegangen. Er ist bei Weissgluth biegsam und schweissbar.

Es ist nun sowohl für die Leuchtkraft des Incandescenzbrenners und die Ausnutzung der von der Flamme gelieferten Wärme, als auch für die Dauerhaftigkeit des glühenden Netzes und für die völlige Ruhe des Lichtes bei gelindem Luftzuge von Wichtigkeit, dem „Erdengewebe" eine die Flamme umhüllende, fast kegelförmige Gestalt zu geben. Um dies den praktischen Zwecken entsprechend ohne bosondere manuelle Fertigkeit zu erreichen, dient folgendes Verfahren.

Ein vorher mit Salzsäure gereinigtes, gut ausgewaschenes Gewebe (am besten Pflanzenfaser), dessen Fäden etwa 0,2 mm Dicke haben, wird mit einer 30 proc. wässerigen Lösung der Nitrate oder Acetate, welche gut durchgeschüttelt wurde, innig getränkt und hierauf gut

ausgepresst und getrocknet. (Die folgenden Dimensionen gelten für einen mit scharf ausgeprägtem blauen Kegel brennenden Bunsenbrenner von 1 cm Diameter Ausflussöffnung und 70 Liter Gasverbrauch pro Stunde. Bei grösseren Brennern sind diese Dimensionen entsprechend zu vergrössern.)

Das imprägnirte Gewebe wird in 10 cm lange und 10 cm breite Streifen geschnitten und der Breite nach in kleine Falten gelegt, so dass die Länge des plissirten Gewebes etwa 4 cm beträgt. Nun wird durch die Maschen am oberen Rande des so gebildeten Netzes ein etwa 0,2 mm dicker Platindraht gezogen, dann ringförmig abgebogen, so dass der Durchmesser ca. 1 bis $1^1/_2$ cm beträgt; die Enden werden zusammengedreht. Die zusammenstossenden Kanten des nun röhrenförmigen Gewebes werden mit einem imprägnirten Baumwollfaden vernäht, hierauf wird das Platinringelchen an einem etwas stärkeren, einige Centimeter langen Platindraht befestigt. So vorbereitet, bleibt der Gewebemantel zum Gebrauch bereit. Bei Erzeugung im Grossen empfiehlt es sich, gleich von der Maschine gewebte röhrenförmige Gewebe zu verwenden.

Zur Erzeugung des „Erdenmantels" wird der erwähnte dickere Platindraht seitlich vom Brennerrohr an einem Halter befestigt, das Gewebe über den Brenner herabgezogen und der Platindraht so fest gestellt, dass das Platinringelchen etwa 3 cm über der Ausflussöffnung des Brenners steht. Mit dem Entzünden der Flamme verascht der in derselben befindliche Theil des Gewebes rasch und die gebildete Erde zieht bei „Magnesiamänteln" allmählich die unverbrannten Theile des Gewebes in die Flamme nach. In einigen Minuten ist ohne irgend welches Zuthun der Erdenrückstand in die oben angegebene Gestalt übergegangen. Das Gewicht eines derartigen Mantels beträgt bei 3 cm Höhe und 1 cm Diameter wenig mehr als 0,05 g. In voller Weissgluth strahlt derselbe ein Licht von 15 bis 20 Kerzen aus.

Es ist wohl selbstverständlich, dass auch Gewebe in anderen Formen oder einzelne Fäden oder zu Bündeln vereinigte Fäden u. dergl. ebensowohl als Träger der Leuchtsubstanzen verwendet werden können.

Zum Schutz der Gewebe, namentlich um ein Aufreissen derselben durch die ausströmenden Flammengase zu verhindern, können stärkere Fäden vor dem Veraschen eingezogen werden.

Um zu demselben Behufe die dem ersten Anprall der Gase ausgesetzten Stellen des fertigen Mantels nachträglich noch zu verstärken, werden dieselben mit Hülfe eines kleinen Pinsels mit einer ziemlich concentrirten Lösung der erwähnten Salze bestrichen oder aber durch Eintauchen in dieselbe mit einer neuen Schicht versehen, worauf dann durch secundenlanges Glühen des ganzen Gewebes die Erden wieder abgeschieden werden.

Um den Erdenmantel in fertiger Form sehr fest an dem tragenden Platindraht haften zu machen, so dass er jeder Erschütterung zu wider-

stehen vermag, werden die mit dem Platindraht in Berührung befindlichen Theile des Mantels in gleicher Weise behandelt; zu diesem Zwecke bedient man sich derselben Lösung oder besser einer Lösung von ungefähr gleichen Theilen Magnesium- und Aluminiumnitrat, welcher Phosphorsäure beigemischt wird. Auch Berylliumnitrat kann zur Fixirung in gleicher Weise verwendet werden.

Die Mäntel können vor oder nach dem Veraschen mit den erwähnten Lösungen bestrichen werden. Bei der Erzeugung der „Zirkonmäntel" ist, nachdem der obere Theil zu vollem Glühen gekommen ist, der Mantel allmählich zu heben.

Neben Nitraten lassen sich auch Sulfate, organische Verbindungen, wie Acetate u. s. w., zur Gewinnung der Imprägnirungsflüssigkeit verwenden.

Diese Zahl wird namentlich durch die Anwendung organischer Salze unabsehbar vermehrt, so dass es kaum möglich wäre, eine vollständige Zusammenstellung anzugeben, die, selbst wenn man es versuchen wollte, durch die unaufhaltsam weiter schreitende Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie mehr als problematisch wäre.

Zwei Momente sind es, welche genügen, um die Anwendbarkeit aller Verbindungen, die wir heute darstellen könnten und die in der Zukunft darstellbar sein würden, genau zu präcisiren:

1. Die Verbindungen müssen in der Glühhitze, unter Zurücklassung des Oxydes, zerstörbar sein.

2. Die Verbindungen müssen entweder lösliche Salze sein (in welchem das Gewebe nicht angreifenden Medium ist gleichgültig) oder aber amorphe, gelatinöse oder überaus fein krystallinische Niederschläge. Die Art der Imprägnirung ist in diesen Fällen die gleiche, wie die bereits beschriebene, da der gelatinöse, amorphe Niederschlag sich ebenso verhält wie eine dickflüssige Lösung, und ist hierzu nur nöthig, zu bemerken, dass der Niederschlag durch wiederholtes Einpressen in den Zellen des Gewebes fein vertheilt werden muss.

Zum Schluss sei noch hervorgehoben, dass es sich empfiehlt, wenigstens einen der Bestandtheile des Glühkörpers als lösliches Salz zur Anwendung zu bringen; die Gewebe werden dadurch leichter vor dem Zerreissen während des Veraschens bewahrt.

Patent-Ansprüche:

„1. Glühkörper für Incandescenzbrenner, bestehend aus:

α) für weisses Licht:

a) Lanthanoxyd, Yttriumoxyd und Magnesia,
b) Lanthanoxyd und Magnesia,
c) Lanthanoxyd und Yttriumoxyd,
d) Yttriumoxyd und Magnesia,
e) Zirkonoxyd, Lanthanoxyd und Yttriumoxyd,

f) Zirkonoxyd und Lanthanoxyd oder
g) Zirkonoxyd und Yttriumoxyd;

β) für gelbes Licht ein Zusatz von Neodymzirkon zu den unter 1 α) genannten weissleuchtenden Körpern;

γ) für grünes oder grünliches Licht ein Zusatz von Erbin zu den unter 1 α) genannten Körpern.

2. In den unter 1. genannten Körpern das Ersetzen des Yttriumoxyds durch ein Gemenge der sogenannten Ytteriterden und des Lanthanoxyds durch ein Gemenge didymfreier, wenig Cer enthaltender Ceriterden.
3. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Incandescenzbrenner durch Imprägniren von röhrenförmigen, am besten aus Pflanzenfasern hergestellten, eventuell plissirten verbrennlichen Geweben, mit Hülfe der Nitrate oder Sulfate, wie überhaupt mit Hülfe von in der Glühhitze unter Zurücklassung der Oxyde zerstörbaren Verbindungen der obengenannten Körper, gleichgültig, ob diese Körper einzeln oder in den unter 1. angeführten Combinationen zur Verwendung kommen, und gleichgültig, ob dieselben entweder lösliche Salze oder aber amorphe, gelatinöse oder endlich überaus fein krystallinische Niederschläge seien.
4. Verfahren des Imprägnirens von verbrennlichen Geweben auch in anderen als röhrenartigen Formen von einzelnen oder zu Bündeln vereinigten verbrennlichen Fäden zur Herstellung von Glühkörpern mit den in Anspruch 3. genannten Lösungen.
5. Verfahren zur Fixirung des „Erdenmantels“ an dem tragenden Platindraht mittelst Bestreichens der mit dem Platindraht in Berührung befindlichen Theile des Mantels durch die in Anspruch 3. genannten Lösungen oder mit einer Lösung von Magnesiumnitrat und Aluminiumnitrat, welcher Phosphorsäure beigemischt werden kann, oder endlich mit Berylliumnitrat.“

Zusatz zum Patent Nr. 39162 vom 23. September 1885.

Es ist eine sehr wichtige und interessante Thatsache, dass sich das Lichtemissionsvermögen meiner im Hauptpatent angeführten Glühkörper durch Beimischung von Thoriumoxyd ausserordentlich erhöhen lässt. In einer Mischung von Thoroxyd, Zirkonoxyd und Lanthanoxyd erreicht die Intensität des emittirten Lichtes ihren Höhepunkt. 0,1 g dieses Glühkörpers giebt, in geeigneter Form in einem verbesserten Bunsen'schen Brenner erhitzt, bei 70 Liter Gasconsum pro Stunde ein Licht von nahezu 40 Kerzenstärken, ohne sich durch mehrhundertstündiges Glühen nennenswerth zu verändern. Die Mischungen von Thoroxyd und Zirkonoxyd lassen eine so bedeutende Steigerung des Lichtes nicht mehr erkennen, wie sie etwa aus der Vereinigung der seltenen Erden mit Zirkonoxyd resultirt.

Wie bereits im Hauptpatent hervorgehoben, ergeben sich diese Eigenschaften aus einer Art chemischer Bindung der Bestandtheile in der Weissgluth, weshalb sie im Zustande „molecularer Mischung" anzuwenden sind. Zum Belege hierfür mag ein Beispiel hier Platz finden:

Das weisse Thoroxyd vereinigt sich in der Glühhitze mit dem weissen Lanthanoxyd zu einem in der Kälte dunkel braunrothen Körper. In dieser Verbindung ist das Lanthanoxyd durch gewisse Eigenschaften, die es sonst charakterisiren, nicht mehr erkennbar.

Der gewonnene Glühkörper ist überaus beständig, während ein solcher aus Lanthanoxyd ohne genügenden Zusatz von Thoroxyd nach wenigen Stunden zu feinem weissen Pulver zerfällt.

Es sei noch betont, dass vielfach die heute der Forschung allgemein bekannten Darstellungsmethoden dieser Körper oft nicht genügend ausgearbeitet sind, um bei fabrikmässiger Herstellung vorzügliche Leuchtkörper gewinnen zu lassen.

Zu den im Folgenden unter „weisses Licht" angeführten Substanzen bemerke ich, dass sich das von denselben beim Glühen emittirte Licht durch Nüancen, welche nicht näher bezeichnet werden können, vielfach unterscheidet.

Glühkörper für weisses Licht.

1. Reines Thoroxyd (ThO_2).
   In der Glühhitze ist dieser Körper starr.
2. 30 Proc. Thoroxyd (ThO_2),
   30 „ Zirkonoxyd (ZrO_2),
   40 „ Yttriumoxyd (Y_2O_3).
   Dieser Körper giebt gelbweisses Licht.
3. 30 Proc. Thoroxyd (ThO_2),
   30 „ Zirkonoxyd (ZrO_2),
   40 „ Lanthanoxyd (La_2O_3).
   Dieser Körper strahlt das intensivste und schönste Licht von allen hier angeführten Glühsubstanzen aus, er ist in der Glühhitze biegsam.
4. 40 Proc. Thoroxyd (ThO_2),
   40 „ Lanthanoxyd (La_2O_3),
   20 „ Magnesia (MgO).
   In der Glühhitze biegsam.

Für gelbes Licht.

5. 50 Proc. Thoroxyd (ThO_2),
   50 „ Lanthanoxyd (La_2O_3).
   Lanthanoxyd kann in vorstehenden Körpern durch die Ytteriterden (Oxyde der Yttriummetalle), durch wenig cer- und didymhaltige Ceriterden ersetzt werden.

Für orangefarbenes Licht.

6. 50 Proc. Thoroxyd (ThO_2),
 50 „ Neodymoxyd (Nd_2O_3).
 In ähnlicher Weise auch:
7. 50 Proc. Thoroxyd (ThO_2),
 50 „ Praseodymoxyd (Pr_2O_3).

Für grünliches Licht.

8. 50 Proc. Thoroxyd (ThO_2),
 50 „ Erbin (Gesammtbezeichnung für die Erbinelemente).

In allen vom Punkte 4. ab angeführten Körpern kann Thoroxyd theilweise durch Zirkonoxyd vertreten werden. Das Licht solcher zirkonhaltigen Glühkörper ist mehr in Weiss abgetönt. Alle diese Glühkörper sind unter einander in vielen Verhältnissen mischbar.

Ich habe in meinem Hauptpatent auf Glühkörper hingewiesen, in welchen Yttererde durch Ytteriterde vertreten war. Wenn auch die Anwendung einzelner dieser Substanzen in reinem Zustande wegen des bisherigen seltenen Vorkommens und wegen der überaus peniblen Trennungsmethoden für den Zweck der Glühkörperherstellung heute zu kostbar ist, um praktisch angewendet werden zu können, so war deren Anwendung als Gemenge, d. h. in unreinem Zustande, naturgemäss nicht ausgeschlossen.

Dies ist um so wichtiger, weil sicher reiche Vorkommnisse jener Mineralien, welche diese Substanzen enthalten, aufgefunden werden und dann das nöthige Rohmaterial zu ihrer Grossgewinnung vorliegen wird.

Dieser Umstände wegen halte ich es für nöthig, eine Erörterung in Bezug des Ersetzens der Yttererde durch die Ytteriterde zu geben.

Streng genommen wird man reines Yttriumoxyd zu Glühkörpern nie verwenden, da demselben nur durch sorgfältigste Trennung ein kleiner, hartnäckig zurückbleibender Theil von Terbiumoxyd entzogen werden kann.

Da nun aber das Gebiet der Ytteriterden nur theilweise erforscht ist, und manche meiner Arbeiten, die ich unternommen habe, um dieses Gebiet aufzuklären, noch nicht publicirt werden konnten, so muss ich mich in der folgenden Darlegung auf jene Elemente beschränken, die von der Seite der Chemiker als feststehend angenommen werden.

Ich beginne mit jenem Element, welches in der Reihe der Yttermetalle in Bezug auf Basicität gewisser Verbindungen obenan steht, mit Scandiumoxyd.

Das Scandiumoxyd und Zirkonoxyd giebt prachtvoll weisses, intensives Licht, und der Glüheffect dieser Verbindung steigt in ähnlicher Weise wie bei Yttriumoxyd beträchtlich durch Beimischung von Thoroxyd. Die moleculare Mischung dieser und der folgenden Körper ist natürlich vorausgesetzt. Der technischen Anwendung näherliegend sind

die Verbindungen des Ytterbiumoxyds. Auch diese zeichnen sich durch ausserordentlichen Glanz und durch grosse Feuerbeständigkeit aus.

Nun folgt in der Reihe der Yttererden eine Gruppe von Elementen, die noch nicht genügend erforscht ist und zusammengefasst wird unter der Bezeichnung „Erbinelemente“.

Diese geben, in ähnlicher Weise angewendet, farbiges Licht. Ich meine von diesen Körpern die Verbindungen des Thuliumoxyds und des Erbiumoxyds, diese Verbindungen mit schön grünem Licht und Holmiumoxyd. Am wichtigsten sind von diesen Substanzen, wegen des reichen Vorkommens, die Verbindungen des Terbiumoxyds. Terbiumoxyd und Zirkonoxyd geben höchst intensives, fast weisses Licht. Von den an dieser Stelle noch zu erwähnenden Körpern will ich das an der Grenze zwischen Ytterit und Ceriterden stehende Samariumoxyd hervorheben.

Die Zirkonoxydthoroxydverbindungen desselben geben intensives, gelbweisses Licht. Man kann aus diesen Ausführungen entnehmen, dass ein Gemenge gewisser Ytteriterden das Yttriumoxyd in meinen Glühkörpern unter gleichbleibendem Effect zu ersetzen vermag.

Allen diesen Glühkörpern ist ein viel beträchtlicheres Lichtemissionsvermögen eigen als jenen, welche ich nun folgen lasse, zu deren Verwendung Flammen höherer Temperatur, als es die Bunsen-Flamme ist, vorausgesetzt werden.

Für weisses Licht.

9. 60 Proc. Thoroxyd (ThO_2),
   40 „ Magnesia (MgO).
   In der Glühhitze ist dieser Körper biegsam.
10. 60 Proc. Thoroxyd (ThO_2),
   20 „ Magnesia (MgO),
   20 „ Aluminiumoxyd (Al_2O_3).
   Sintert stärker als die übrigen, jedoch in der Glühhitze leicht biegsam.

Als allgemein geltend ist hervorzuheben, dass Magnesia und thonerdehaltige Mischungen nicht jene lange Brenndauer besitzen, welche die übrigen Glühkörper in so hohem Grade auszeichnet.

Es ist selbstredend, dass in diesen Mischungen ein Gehalt von den angeführten seltenen Erden je nach dem zu erreichenden Zweck vortheilhaft ist. Der einfache Hinweis auf die bisher aufgezählten Glühkörper wird für neue Combinationen genügen.

Es ist noch hervorzuheben, dass auch stark ceroxydhaltige Mischungen aller oben genannten Körper bei Anwendung von heisseren Flammen als der Bunsen-Flamme (z. B. der Wassergasflamme) mit Vortheil verwendet werden können.

So leuchtet ein Gemisch von Zirkonoxyd und Ceroxyd in der

Flamme des Gases intensiv, während, in der Bunsen'schen Flamme erhitzt, das Emissionsvermögen ziemlich unbeträchtlich bleibt.

Im Wesentlichen sind die Verbindungen des Ceroxyds wenigstens zum Theil schon aus meinem Hauptpatent ableitbar; der grösseren Deutlichkeit wegen will ich dieselben aber an dieser Stelle speciell anführen, zu dem Zwecke einerseits, um eine Missdeutung meiner früheren Angaben unmöglich zu machen, andererseits aber, um in Bezug auf die thatsächlichen Verhältnisse, welche die Anwendung dieser Glühkörper involvirt, vollständigere Angaben zu machen.

11. Ceroxyd und Magnesia,
 „ „ Zirkonoxyd,
 „ „ Lanthanoxyd,
 „ „ Yttriumoxyd,
 „ „ Thoriumoxyd.

Alle die Körper geben gelbes Licht, jedoch in verschieden hohem Grade. Für die yttrium- und thoroxydhaltigen Mischungen gilt dies in höherem Maasse wie für die übrigen.

Es ist meist sehr vortheilhaft, was auch in der Natur der Sache liegt, diese Mischungen unter einander zu combiniren.

So ist z. B. ein Glühkörper zusammengesetzt aus:

12. 30 Proc. Ceroxyd,
 20 „ Lanthanoxyd,
 10 „ Yttriumoxyd und
 40 „ Zirkonoxyd oder Magnesia, oder aber auch beide unter einander.

Reines Lanthanoxyd und reines Yttriumoxyd können, wie schon gesagt, eventuell durch ein Gemenge der übrigen Ceriterden oder aber durch ein Gemenge von Ytteriterden (Oxyde oder seltenen Erdmetalle der Cer- und Yttriumgruppe), je nach dem zu erzielenden Effect ganz oder theilweise ersetzt werden.

Bei Gegenwart von viel Praseodym oder Neodym oder von beiden (als Didymoxyd) ist das Licht intensiv orangegelb.

Es ist nicht thunlich, specielle Zusammensetzungsverhältnisse für alle Fälle anzugeben, da eine kleine Veränderung des Procentsatzes, in welchem eine bestimmte Substanz in dem Glühkörper enthalten ist, eine völlige Veränderung des Mischungsverhältnisses der übrigen Substanzen nach sich zieht.

Stellt sich die Nothwendigkeit heraus, aus irgend welchen Gründen durch Veränderung des Zusammensetzungsverhältnisses irgend welche Eigenschaften des Glühkörpers zu ändern, so ist der Vorgang derart, dass durch ein successives Zugeben der einen oder der anderen Substanz das Emissionsvermögen einem Maximum zuzuführen gesucht wird.

Das Veraschen bezw. Verglimmen des Mantels lässt sich dadurch erleichtern, dass man der Imprägnirungsflüssigkeit einen Zusatz von Ammoniumnitrat hinzufügt.

Im Folgenden sei noch eine Reihe von Körpern hervorgehoben, die wenig Bedeutung als Glühkörper für sich besitzen, da sie weniger feuerbeständig sind, als die bisher genannten, aber, da sie beim Glühen reichlich Licht emittiren und leicht sintern, mit Vortheil dazu verwendet werden können, den Erdenmantel am tragenden Platindraht festhaften zu machen. Sie bilden sich durch nochmaliges Imprägniren der betreffenden Theile des Mantels im unveraschten Zustande mit den jeweiligen entsprechenden Salzen.

Der Vollständigkeit halber seien an dieser Stelle auch die bereits im Hauptpatent angeführten Berylloxyd- und Thonerdeverbindungen der seltenen Erden inclusive Thoroxyd, Zirkonoxyd, wie die Verbindungen dieser Körper mit Magnesia und Calciumoxyd genannt.

Ferner:

13. Niobate der seltenen Erden inclusive der Niobate von Thorium, ferner Niobate des Zirkons, Magnesia, Berylliumoxyd, Calciumoxyd, Ceroxyd, Thonerde.

14. In gleicher Weise wie die Niobate auch die Tantalate dieser unter 13. angeführten Basen.

Diese Körper sind sowohl in stöchiometrischem Verhältniss, wie auch unter Vorwalten des einen oder des anderen Bestandtheiles unter einander mischbar.

15. Die Silicate der seltenen Erden (einschliesslich des Thoriums) und Zirkonsilicat. Diese Körper wieder in stöchiometrischem Verhältniss und in Mischung unter einander.

16. Die Titanate der seltenen Erden (einschliesslich Thonerde) und die Verbindungen mit Zirkonoxyd.

17. Die Phosphate der seltenen Erden (einschliesslich Thoroxyd) und Zirkonoxyd in Mischung unter einander. Die unter 13. bis 17. genannten Körper unter einander und in beliebigem Mischungsverhältniss. Die Imprägnirung des Gewebes, die Fixirung am tragenden Platindraht, das Einsetzen in den Bügelträger und das Veraschen des „Mantels" wurde im Hauptpatent bereits ausführlich behandelt, und erübrigt mir nur, einige Verbesserungen des beschriebenen Verfahrens zu besprechen.

Durch Ineinanderlegen und Vernähen zweier meiner röhrenförmigen Gewebe wird ein aus zweifacher Gewebelage bestehender Mantel erhalten. Derselbe wird in gleicher Weise wie der einfache der Imprägnirung unterzogen. Der daraus gebildete Erdenmantel bietet der Flamme eine grössere Oberfläche und ist widerstandsfähiger als ein einfacher Mantel. Der obere, am Bügel zu befestigende Theil des Mantels kann mechanisch dadurch verstärkt werden, dass man das Gewebe an jener Stelle doppelt nimmt und vernäht, so dass dieser bei Erschütterungen am meisten beanspruchte Theil nunmehr eine vierfache Gewebelage aufweist. Da aber dadurch an jener Stelle, an welcher der Uebergang von der vierfachen auf die zweifache Lage stattfindet,

leicht ein Abbrechen des abgebrannten Mantels erfolgt, ist es sehr empfehlenswerth, den umzulegenden Theil des Gewebes derart vorzubereiten, dass die eine Lage des Gewebes über die zweite mehrere Centimeter vorstehe und in diesen vorstehenden Theil Zapfen eingeschnitten werden. Wird nun das Gewebe an seinem oberen Rande nach innen umgelegt, so reichen die Zacken des länger geschnittenen Gewebetheiles tiefer in den Mantel hinein. In diesem Zustande werden nun die beiden Gewebe mit einander vernäht, so zwar, dass die Spitzen der Zacken an den Mantel angenäht werden. Diese Art von Verstärkung jener bei Erschütterungen am meisten beanspruchten Theile des Mantels ist namentlich von Vortheil bei Anwendung gestrickter Mäntel, nur werden zu diesem Behufe Zacken von gewebten Mänteln mit den gestrickten vernäht. Es wird in allen Fällen durch dieses Verfahren eine zonenmässige Abgrenzung der Festigkeit des Erdenmantels vermieden.

Die übrigen Operationen zur Imprägnirung, Fixirung etc. bleiben die gleichen, wie im Hauptpatent beschrieben.

In Bezug des Veraschens des Mantels halte ich folgendes Verfahren für das zweckmässigste:

Der an seinem Bügel befestigte, völlig fertiggestellte Mantel wird in jener Lage, in welcher der Glühkörper in der Lampe befestigt wird, an seinem oberen Theile angezündet, der Mantel brennt allmählich ab, und ist hierbei nur zu beachten, dass das gleichmässig von Statten geht. Nach dem Veraschen wird der Mantel über der Flamme mit Hülfe eines Platindrahtes ausgerichtet, wodurch es ermöglicht wird, dem Mantel eine tadellose Form zu geben. Die oberen Theile des Mantels werden, um die Fixirung gut einzubrennen, kurz durch die Gebläseflamme zum Sintern gebracht.

Es ist nun vortheilhaft, den Mantel in der Flamme etwa eine Stunde einbrennen zu lassen, um ihn in jene Form zu bringen, welche er bei späterer Benutzung beibehält.

Da ein veraschter Mantel sehr zart und ziemlich leicht zerstörbar ist, wenn schon gestrickte Mäntel sogar angefasst und durch gelinden Druck deformirt werden können, ohne zerstört zu werden, sondern auch nach Aufhebung des Druckes wieder seine ursprüngliche Gestalt annimmt, so hielte dennoch ein solcher Glühkörper einen grösseren Transport, besonders bei ungleichen und heftigen Stössen, nicht aus.

Wird ein solcher veraschter Mantel jedoch mit einer nicht spröden, vollkommen leicht verbrennbaren Substanz überzogen, welche die Verschiebung der einzelnen Theilchen nur innerhalb ihrer Elasticitätsgrenze gestattet, so kann der Glühkörper auch im veraschten Zustande ohne Gefahr jeden Transport aushalten.

Zur Herstellung dieses Ueberzuges wird der fertig veraschte Mantel für einen Moment in eine sehr verdünnte Kautschuklösung oder in Collodium oder dergleichen getaucht und dann langsam getrocknet.

Im ersten Momente des späteren Glühens des Mantels wird dieser Ueberzug durch die Flamme vollkommen zerstört und der Glühkörper bleibt in seiner ursprünglichen Gestalt zurück.

Ich will zum Schluss noch bemerken, dass es von Vortheil ist, die Gasausströmung in dem für Gasglühlicht bestimmten Brenner aus einer Oeffnung in papierdünner Düsenplatte anzuordnen, zum Unterschiede gegen die gewöhnlichen Bunsen-Brenner, deren Düsenöffnung in 0,5 bis 1 mm dicker Platte ausgebohrt ist. Es gewährt dies den Vortheil, dass der Gasdruck vollkräftig bleibt und eine vollkommene Mischung zwischen Gas und Luft erzielt wird.

Patent-Ansprüche:

1. Ein Zusatz von Thoroxyd zu den in Patent-Anspruch 1. des Hauptpatentes genannten Glühkörpern.
2. Ein Zusatz von Thoroxyd zu den in Patent-Anspruch 2. des Hauptpatentes genannten Glühkörpern.
3. Die Anwendung von aus Thoroxyd bestehenden Glühkörpern, welche nach dem in Patent-Anspruch 3. des Hauptpatentes bezeichneten Verfahren hergestellt sind.
4. Die Herstellung und Anwendung von Glühkörpern, bestehend aus den unter 1. und 2. hier genannten Substanzen nach dem in Patent-Anspruch 3. des Hauptpatentes geschützten Verfahren.
5. Für die Erzeugung constant gelben und intensiven Lichtes eine Beimischung von Ceroxyd zu den in Patent-Anspruch 1. und 2. des Hauptpatentes und zu den unter 1. bis 4. genannten Körpern.
6. Das Ersetzen des Zirkonoxyds und der Magnesia, der aus den Patent-Ansprüchen 1. und 2. des Hauptpatentes resultirenden Glühkörper durch Thoroxyd, wodurch in ähnlicher Weise, wie in Patent-Anspruch 1. des Hauptpatentes sich folgende neue Glühkörper ergeben:
   a) Lanthanoxyd, Yttriumoxyd und Thoroxyd;
   b) Lanthanoxyd und Thoroxyd;
   c) Yttriumoxyd und Thoroxyd.
7. Bei den in Patent-Anspruch 5. des Hauptpatentes bezeichneten Verfahren die Benutzung:
   a) der Niobate der seltenen Erden, die Niobate von Thorium, Zirkon, Magnesium;
   b) der Tantalate derselben;
   c) der Silicate derselben;
   d) der Titanate derselben;
   e) der Phosphate derselben.
8. Zur Erleichterung des Veraschens von Glühkörpern in Form von Geweben nach den in den Patent-Ansprüchen 3. und 4. des Hauptpatentes beschriebenen Verfahren die Anwendung eines Zusatzes von Ammoniumnitrat zur Imprägnirungsflüssigkeit.

Scandium.

Sc = 44.

(285) Von Nilson und Cleve im Jahre 1879 aus den Gadoliniterden als Oxyd erhalten. Die Existenz desselben wurde von Mendelejeff[1]) im Jahre 1871, auf Grund des periodischen Systems, vorausgesagt (Ekabor, siehe Bd. I) und dessen Eigenschaften bestimmt. Mendelejeff berechnete das Atomgewicht des Scandiums (Ekabor) zu 44, welche Zahl durch Nilson im Jahre 1888 bestätigt worden ist. Desgleichen berechnete Mendelejeff das specifische Gewicht des Scandiumoxyds, welches seiner Voraussagung gemäss der Formel R_2O_3 entsprechen muss, zu 3,86, was ebenfalls bestätigt ist und prognosticirte, dass dasselbe eine schwache Base sei, welche farblose Salze bilden würde. Scandium bildet (wie Yttrium, Lanthan, Cer, Ytterbium, Didym u. a.) mit Oxalsäure ein schwer lösliches Salz und giebt mit Kaliumsulfat ein schwer lösliches Doppelsalz von der Formel $Sc_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4$, welches Verhalten auch die oben erwähnten Elemente zeigen. Das Scandiumdoppelsalz ist in heissem Wasser löslich, in Kaliumsulfat aber unlöslich.

Scandiumoxyd, Sc_2O_3, ist ein weisses, lockeres, der Magnesia ähnliches, unschmelzbares Pulver, vom specif. Gew. 3,86. Aus der Lösung der Salze des Scandiums, welche einen süssen, zusammenziehenden Geschmack besitzen, fällt Ammoniak und Alkalihydroxyde gallertartiges Hydroxyd, $Sc(OH)_3$, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Scandiumsulfat, $Sc_2(SO_4)_3 + 6H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen; es bildet mit Kaliumsulfat das oben erwähnte Doppelsalz, welches man aus heisser Lösung in kleinen, feinen Prismen krystallisirt erhalten kann, die gewöhnlich zu eigenthümlich walzenförmigen Aggregaten zusammenwachsen. Das Scandiumnitrat krystallisirt ebenfalls in kleinen Prismen; durch Erhitzen wird dasselbe leicht zersetzt.

Das Funkenspectrum des Chlorids des Scandiums ist sehr charakteristisch, dasselbe enthält mehr als 100 helle Linien.

Yttrium.

Y = 88,9.

Dasselbe ist von Mosander im Gadolinit entdeckt und zuerst rein von Cleve, durch Einwirkung von Natrium auf Yttriumnatriumchlorid, sowie durch Elektrolyse desselben gewonnen worden. Es ist ein dunkelgraues Pulver, welches unter dem Polirstahl metallglänzend

[1]) Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. VIII, S. 198.

wird und beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd verbrennt, wobei es, namentlich aber im reinen Sauerstoff, ein blendendes Licht ausstrahlt. Auf kaltes Wasser wirkt es nur schwach, zersetzt es aber beim Kochen; in verdünnten Säuren löst es sich leicht, sowie auch in Salmiaklösung.

Yttriumoxyd entsteht durch Erhitzen des Oxalats oder des Hydrooxyds als weisses, unschmelzbares Pulver, vom specif. Gew. 5,046, welches beim Glühen ein glänzend weisses Licht ausstrahlt. Es verbindet sich nicht direct mit Wasser; fällt man aber ein Yttriumsalz mit einem Alkali, so entsteht gallertartiges Yttriumhydroxyd. Yttriumoxyd löst sich langsam, aber vollständig in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Es bildet eine starke Base, welche im Stande ist, Ammoniak aus seinen Salzen frei zu machen.

(286) Yttriumchlorid, Y_2Cl_6, entsteht beim Erhitzen des Metalles in Chlor und ist ein weisser, nicht flüchtiger Körper. Löst man das Oxyd in Salzsäure, so erhält man beim Verdampfen das Hydrat, $Y_2Cl_6 + 12 H_2O$, in zerfliesslichen Säulen, welche in Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind. Das Yttriumchlorid liefert ein glänzendes, linienreiches Funkenspectrum. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abgabe von Salzsäure; oder wenn man es mit Salmiak glüht, so bleibt das wasserfreie Chlorid zurück. Das Bromid und Jodid sind dem Chlorid sehr ähnlich.

Yttriumfluorid findet sich in Verbindung mit den Fluoriden des Cers und Calciums als Yttrocerit bei Fahlun in Schweden, bei Amity, New-York, in Maine und Massachusetts als körnig krystallinische oder erdige, violettblaue, rothbraune oder auch weisse Masse.

Yttriumsulfat, $Y_2(SO_4)_3 + 8 H_2O$, bildet durchsichtige Krystalle, welche ihr Wasser bei 115° abgeben. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 15,2 Thle. des wasserfreien Salzes; aber erwärmt man die Lösung, so scheidet sich ein Theil in Krystallen ab.

Mit Kaliumsulfat bildet das Yttriumsulfat das Doppelsalz $Y_2(SO_4)_3 . 3 K_2SO_4$, welches in gesättigter Kaliumsulfatlösung löslich ist, ein Verhalten, welches zur Trennung des Yttriums von Scandium, Cer, Lanthan, Didym und Samarium benutzt werden kann.

Yttriumnitrat, $Y_2(NO_3)_6 + 12 H_2O$, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und bildet grosse Krystalle, welche an der Luft zerfliesslich sind.

Yttriumorthophosphat, $Y_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$, findet sich als Ytterspath in tetragonalen Krystallen, welche häufig auch Cer enthalten, in Ytterby, sowie auch in der Schweiz und den Vereinigten Staaten. Künstlich dargestellt ist das Salz ein weisser, etwas in Wasser löslicher Niederschlag. Das Metaphosphat, $Y_2(PO_3)_6$, ist ein unlös-

liches, krystallinisches Pulver, und das Pyrophosphat, $Y_2H_2(P_2O_7)_2 + 7H_2O$, ist in Wasser löslich.

Yttriumcarbonat, $Y_2(CO_3)_3 + 3H_2O$, ist ein schwerer, weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Yttriumsulfid, Y_2S_3, erhält man durch Glühen des Oxyds in Schwefelkohlenstoffdampf als ein graues Pulver, das nicht von Wasser, aber von Säuren zersetzt wird (Wöhler).

Erkennung und Bestimmung des Yttriums.

(287) Man erkennt dieses Metall am besten durch das Funkenspectrum des Chlorids, welches eine Anzahl heller Linien enthält, von denen zwei Gruppen besonders charakteristisch sind; beide liegen nahe bei der Natriumlinie nach dem Roth hin. Die Reactionen der Yttriumsalze sind denen des Zirkoniums sehr ähnlich, wo Weiteres darüber nachzusehen ist. Um Yttrium quantitativ zu bestimmen, fällt man es als Oxalat oder Hydroxyd und führt diese durch Glühen in die Oxyde über. Wenn Kaliumsalze gegenwärtig sind, so besteht der Oxalsäureniederschlag aus Yttriumkaliumoxalat und beim Glühen erhält man ein Gemisch von Yttererde und Kaliumcarbonat, das man in Salzsäure löst und dann mit Ammoniak fällt.

Das Atomgewicht des Yttriums wurde von Cleve und Hoeglund zu 89,6 bestimmt; später fand aber der Erstere, dass, nach Entfernung jeder Spur von Terbium, es 89,0 ist [1]). Nach den letzten Untersuchungen von Cleve (Bull. Soc. Chim. de Paris [2] **39**, 120) ist das Atomgewicht = 88,9.

Lanthan.

La = 138,0.

(288) Dasselbe wurde von Mosander im Cerit entdeckt. Metallisches Lanthan erhielt Mosander durch Erhitzen des Chlorids mit Kalium als ein graues Pulver; Hillebrand und Norton [2]) stellten es durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids dar und erhielten es in geschmolzenen Kugeln bis zu 6 g Gewicht, welche das specif. Gew. 6,163 haben. Es hat eine eisengraue Farbe, ist sehr politurfähig, aber läuft selbst in trockener Luft bald stahlblau an. Man kann es zu ziemlich dünnem Blech aushämmern, aber nicht zu Draht pressen. Die Späne des Metalles verbrennen in der Flamme mit prachtvoller Lichterscheinung; in Chlorgas verbrennt es mit ausgezeichnetem Glanz, weniger lebhaft in Bromdampf, und mit Jod vereinigt es sich beim Erhitzen ohne Lichterscheinung. Kaltes Wasser greift es langsam

---

1) Compt. rend. **95**, 1225. — 2) Pogg. Ann. **156**, 466.



unter Bildung des Hydroxyds an; kalte, concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf dasselbe ein; aber in verdünnter Salzsäure löst es sich unter stürmischer Wasserstoffentwickelung. Lanthan wird sowohl von concentrirter als verdünnter Salpetersäure leicht angegriffen.

Lanthanoxyd, La_2O_3, erhält man durch Erhitzen des Hydroxyds, Oxalats, Carbonats oder Nitrats als weisses Pulver, welches das specif. Gew. 6,48 hat und sich mit Wasser unter Erhitzen wie Kalk zu einem voluminösen, schneeweissen Pulver löscht. Dasselbe Hydroxyd, $La_2(OH)_6$, erhält man durch Fällen eines Salzes mit Alkali als gallertartigen Niederschlag, der leicht an der Luft Kohlendioxyd aufnimmt. Es reagirt alkalisch und macht aus Ammoniumsalzen das Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur frei. In stark verdünntem Raume den Kathodenstrahlen ausgesetzt, leuchtet das Oxyd mit intensivem Licht und liefert ein glänzendes Bandenspectrum.

Salze des Lanthans.

(289) Lanthanchlorid, La_2Cl_6, erhält man wasserfrei durch Erhitzen eines Ammoniumdoppelsalzes als strahlig-krystallinische, in Alkohol lösliche Masse. Löst man das Oxyd in Salzsäure und dampft zur Syrupsdicke ein, so erhält man grosse Prismen von $La_2Cl_6 + 15H_2O$, welche beim Erhitzen Salzsäure verlieren.

Lanthansulfat. Es sind zwei Salze bekannt: $La_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ und $La_2(SO_4)_3 + 9H_2O$, letzteres krystallisirt in sechsseitigen, zugespitzten Prismen, welche leichter in kaltem als in heissem Wasser löslich sind. Ein Theil des wasserfreien Salzes löst sich bei 13° in weniger als 6 Thln. und bei 100° erst in ungefähr 115 Thln. Wasser.

Mit Kaliumsulfat bildet das Lanthansulfat das Doppelsalz: $La_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4$, welches in Wasser schwer löslich und in gesättigter Kaliumsalzlösung unlöslich ist.

Lanthannitrat, $La_2(NO_3)_6 + 12H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in grossen, säulenförmigen Krystallen, welche beim Erwärmen das Wasser leicht abgeben.

Lanthancarbonat, $La_2(CO_3)_3 + 8H_2O$, findet sich als Lanthanit, der wechselnde Mengen von Cer enthält, in grauen, rosenrothen oder gelblichen, rhombischen Prismen in Bastnäs in Schweden und an einigen Orten in den Vereinigten Staaten. Fällt man ein Lanthansalz mit einem löslichen Carbonat, so erhält man dieselbe Verbindung als einen aus glänzenden Plättchen bestehenden Niederschlag.

Lanthansulfid, La_2S_3, erhält man durch Erhitzen des Oxyds in Schwefelkohlenstoffdampf als gelbe Masse, welche durch Wasser zersetzt wird.

Erkennung und Bestimmung des Lanthans.

(290) Lanthanchlorid giebt ein sehr glänzendes, linienreiches Funkenspectrum, durch welches selbst Spuren des Metalles nachweisbar sind. Die Salze des Lanthans schmecken zusammenziehend süss; ihre wichtigsten Reactionen sind schon im Vorhergehenden beschrieben.

Quantitativ bestimmt man Lanthan, indem man es als Hydroxyd oder Oxalat fällt und die Niederschläge durch Glühen in die Oxyde überführt.

Das Atomgewicht des Lanthans ist von verschiedenen Chemikern mit nicht übereinstimmenden Resultaten bestimmt worden. Die letzten Bestimmungen von Cleve[1]) und Brauner[2]) ergaben die Zahlen 138,01 und 138,88.

Cer.

Ce = 139,9.

(291) Dasselbe findet sich vorzugsweise im Cerit, welcher circa 60 Proc. Ceroxyd enthält. Das Metall wurde zuerst von Mosander durch Erhitzen des Chlorids mit Natrium in Pulverform erhalten; Wöhler stellte es zuerst in geschmolzenem Zustande dar, und Hillebrand und Norton gewannen es in grösserer Menge durch Elektrolyse des Chlorids. Es hat die Farbe und den Glanz des Eisens, hält sich ziemlich lange an trockener Luft und läuft in feuchter gelb, blau und dann grau an. Es besitzt die Härte des Kalkspaths, lässt sich aushämmern und auswalzen und in der Wärme zu Draht ziehen. Das elektrolytisch gewonnene hat das specif. Gew. 6,628, das unter Kochsalz umgeschmolzene 6,728. Es schmilzt bei Rothgluth; sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Silbers und dem des Antimons. Es ist leichter entzündlich als Lanthan und Magnesium; es genügt, es mit einem Eisendrahte zu ritzen oder seinen Draht mit einem Messer zu schaben, um die abspringenden Metallspäne zu entflammen; man kann auch mit dem Metall am Feuerstein Funken schlagen, welche eine Verbrennungserscheinung von grossem Glanz darstellen, und der Draht verbrennt in der Flamme mit viel glänzenderem Lichte als Magnesium. Gegen die Elemente der Chlorgruppe, Wasser und Säuren verhält es sich wie Lanthan; nur wird es von kalter, concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen. Reducirt man Cerdioxyd mittelst Magnesium, bei Gegenwart von Wasserstoff, so entsteht Cerwasserstoff, CeH_2 [3]).

Cersesquioxyd, Ce_2O_3, erhält man durch Erhitzen des Oxalats oder Carbonats im Wasserstoffstrome als bläulich-graues Pulver. Fällt

[1]) Bull. Soc. Chim. [2] 39, 151. — [2]) Monatsh. Chem. 3, 493. — [3]) Clemens Winkler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 873, 1866.

man eines seiner Salze mit Kalilauge, so erhält man einen weissen, voluminösen Niederschlag des Hydroxyds, welches, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, purpurroth und dann gelb wird [1]), der an der Luft Sauerstoff und Kohlendioxyd aufnimmt und sich gelblich färbt.

Cerdioxyd, CeO_2, entsteht, wenn man ein Cersalz mit einer flüchtigen Säure an der Luft glüht; es ist ein weisses Pulver, das einen schwachen Stich ins Gelbliche hat, beim Erhitzen tief orangeroth wird und beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Glüht man Cersesquichlorid mit Borax im Porcellanofen, so erhält man das Dioxyd in Krystallen [2]). Sein specif. Gew. ist 6,739; erhitzt man es im Wasserstoffstrome, so wird es erst zu Sesquioxyd und dann zu Metall reducirt. In Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe und beim Erhitzen entsteht unter Chlorentwickelung das Sesquichlorid. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es ebenfalls mit rothgelber Farbe auf; die Lösung ist ein kräftiges Oxydationsmittel und entwickelt reichlich ozonhaltigen Sauerstoff.

Durch Fällen seines Sulfats mit Kalilauge, oder der eines Cerosalzes mit Natriumhypochlorit, erhält man einen rothen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein schwefelgelbes Pulver von $Ce(OH)_4 + H_2O$ bildet [3]).

Salze des Cers.

(292) Dieselben bilden zwei den Oxyden entsprechende Reihen, die man als Cerosalze und Cerisalze unterscheiden kann. Die Cerosalze sind farblos, während die Cerisalze gelb bis braun gefärbt sind.

Cerosalze.

Cerochlorid, Ce_2Cl_6, entsteht beim Erhitzen des Metalles in Chlor oder, wenn man ein inniges Gemenge von Oxyd und Kohle in diesem Gase glüht, als ein gelbweisses Sublimat. Das wasserhaltige Salz, $Ce_2Cl_6 + 5H_2O$, bleibt in undeutlichen Krystallen zurück, wenn man eine Lösung des Ceroxyds in Salzsäure über Schwefelsäure verdunsten lässt; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abgabe von Salzsäure und Bildung eines basischen Chlorids.

Durch Einleiten von Chlor oder von trockenem Salzsäuregas in eine kalt gesättigte Lösung von Cerochlorid erhielt Dennis (Zeitschrift f. anorg. Chem. 7, 260) ein Salz von der Zusammensetzung $Ce_2Cl_6 . 14H_2O$, in Form von orthorhombischen Krystallen [4]).

---

[1]) Vergl. L. M. Dennis u. W. H. Mayne, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 250. — [2]) Nordenskiöld, Pogg. Ann. 114, 612. — [3]) Ueber die Trennung der Cererde von den anderen Erden siehe: L. M. Dennis u. W. H. Mayne, Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 250. — [4]) Ueber eine Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle vergl. O. Pettersson, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 1 bis 10.



Cerobromid, $Ce_2Br_6 + H_2O$, bildet zerfliessliche Nadeln, die, an der Luft erhitzt, sich unter Entweichen von Brom zersetzen.

Cerojodid, $Ce_2J_6 + 18 H_2O$, bildet wasserhelle, leicht lösliche Krystalle, die sich sehr leicht unter Freiwerden von Jod zersetzen.

Cerofluorid, Ce_2F_6, ist ein weisser Niederschlag. Durch Einwirkung von wässeriger Flusssäure auf Cerihydroxyd, $Ce(OH)_4$, entsteht Certetrafluorid, $CeFl_4 + H_2O$, aus welcher Verbindung sich die Vierwerthigkeit des Cers herleitet.

Cerosulfat, $Ce_2(SO_4)_3$, scheidet sich wasserfrei aus der erhitzten Lösung ab und löst sich in 6 Thln. kaltem und in 60 Thln. kochendem Wasser. Verdampft man die Lösung in gelinder Wärme, so krystallisirt das Salz $Ce_2(SO_4)_3 + 9 H_2O$. Ausserdem kennt man noch andere Hydrate [1]).

Kaliumcerosulfat, $3 K_2SO_4 + Ce_2(SO_4)_3$, bildet sich, wenn man zu einer Lösung von Cerosulfat das gleiche Gewicht oder mehr Kaliumsulfat setzt; es löst sich bei 20° in etwa 56 Thln. Wasser, ist aber in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat fast unlöslich, löst sich aber leicht in säurehaltigem Wasser. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösung krystallisirt das Doppelsalz $Ce_2(SO_4)_3 + 2 K_2SO_4 + 3 H_2O$.

Setzt man weniger Kaliumsulfat zu einer Lösung von Cerosulfat, so bildet sich das Salz $Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$, als körnig-krystallinische Masse.

Natrium- und Ammoniumsulfat bilden ebenfalls schwer lösliche Doppelsalze.

Ceronitrat, $Ce_2(NO_3)_6 + 12 H_2O$, ist eine krystallinische Masse, die bei 200° sich zu zersetzen anfängt. Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und bildet mit anderen Nitraten krystallisirte Doppelsalze.

Cerophosphat, $Ce_2(PO_4)_2$, entsteht als weisser, wasserhaltiger Niederschlag, wenn man Phosphorsäure oder Natriumphosphat zu einer Lösung von Cerochlorid setzt; es kommt im Monazit, $(CeLaDi)_2(PO_4)_2$, vor, der häufig auch Thorium, Zinn, Mangan und Calcium in wechselnden Mengen enthält und in braunen, monoklinen Krystallen in Norwegen, am Ural und in den Vereinigten Staaten gefunden wird, während Rabdophan, $(CeDiLaY)_2(PO_4)_2 + 2 H_2O$, in granatrothen, warzigen Massen in Cornwall vorkommt.

Cerocarbonat, $Ce_2(CO_3)_3$, ist ein Bestandtheil des Lanthanits; fällt man eine Lösung von Cerosulfat mit kohlensaurem Ammoniak, so

---

[1]) Untersuchungen über die Dichte der Lösungen des Cerosulfats als wasserfreies und krystallisirtes Salz vergl. B. Th. Brauner, Sitzungsber. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. Petersburg, Febr. 1888.

erhält man einen Niederschlag von $Ce_2(CO_3)_3 + 9H_2O$, der sich beim Stehen in der Flüssigkeit in kleine, seidenglänzende Krystalle umwandelt.

Cerisalze.

(293) Cerifluorid, CeF_4, findet sich als Fluocerit in hexagonalen, gelbrothen Krystallen in der Nähe von Fahlun in Schweden und bildet auch einen Bestandtheil des Fluocerins, Bastnätits und Yttrocerits.

Nach Brauner hat Fluorcerit die Formel $Ce_2F_6 + H_2O$; durch Behandlung von gewässertem Cerdioxyd mit Flusssäure erhielt er die Verbindung $CeF_4 + H_2O$, als bräunliches, amorphes Pulver, welches beim gelinden Erhitzen zunächst Wasser verliert und dann bei höherer Temperatur ein Gas entwickelt, das zugleich nach Chlor und dessen Monoxyd riecht, und welches er für freies Fluor hält [1]).

Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2 + 7H_2O$, erhält man durch Lösen des Dioxyds in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure in traubenartigen, aus feinen Krystallen bestehenden Massen, die im feuchten Zustande braun, im trockenen gelb sind. Uebergiesst man das Dioxyd mit concentrirter Schwefelsäure und lässt die mit Wasser verdünnte Lösung langsam verdampfen, so scheidet sich das Salz $Ce_2(SO_4)_3 + 2Ce(SO_4)_2 + 25H_2O$ in gelbrothen, dem Kaliumdichromat ähnlichen Krystallen ab, und aus der Mutterlauge schiessen gelbe Krystalle von $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$ an. Cerisulfat bildet Doppelsalze mit den Sulfaten der Alkalimetalle, wie $Ce(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$, das kleine, gelbe, monokline Krystalle bildet. Wasser zersetzt Cerisulfat unter Bildung basischer Salze, welche beim Waschen mit Wasser mehr und mehr Säure verlieren, und daher, je nach der Menge des Wassers, Salze von verschiedener Zusammensetzung erhalten werden.

Cerinitrat entsteht beim Lösen des Dioxyds in Salpetersäure; die rothe Lösung wird durch Wasser unter Abscheidung basischer Salze zersetzt; setzt man Kaliumnitrat zu der sauren Lösung und lässt im Vacuum über Kalk krystallisiren, so erhält man gelbe, glänzende, sechsseitige Säulen von $Ce(NO_3)_4 + 2KNO_3 + 4H_2O$. Auch mit anderen Nitraten bildet das Cerinitrat Doppelsalze.

Ceriphosphat, $CeH_2(PO_4)_2$, ist ein canariengelber Niederschlag, welcher beim Glühen in Ceripyrophosphat, CeP_2O_7, übergeht.

Cersulfid, Ce_2S_3, bildet sich beim Verbrennen des Metalles in Schwefeldampf und beim Glühen des Oxydes in Dampf von Schwefel-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 1944; 15, 109.



kohlenstoff. Schmilzt man das Oxyd mit 3 Thln. Natriumpentasulfid und laugt die Schmelze mit Wasser aus, so erhält man Cersulfid in kleinen, dem Musivgold ähnlichen Schuppen, die sich nicht an der Luft verändern.

Erkennung und Bestimmung des Cers.

(294) Das Funkenspectrum des Cers enthält eine Anzahl heller Linien, von denen die drei hellsten, doch nicht sehr charakteristischen Linien im Grün liegen.

Charakteristisch für Cerverbindungen ist, dass aus den farblosen Cerosalzen durch Natriumhypochlorid rothes Cerihydroxyd gefällt wird, das sich in warmer Salzsäure unter Chlorentwickelung löst. Fügt man Ammoniumacetat und Wasserstoffdioxyd zu der Lösung eines Cerosalzes, so färbt sie sich braun und beim Schütteln bildet sich ein gallertartiger Niederschlag eines basischen Ceriacetats. Wenn die Lösungen verdünnt sind, so entsteht nur eine gelbe Färbung, aus der sich aber das Acetat beim Erwärmen ausscheidet, selbst wenn nur 0,001 Proc. Cer vorhanden sind [1]. Andere Reactionen sind schon im Vorhergehenden erwähnt worden.

Um Cer quantitativ zu bestimmen, fällt man die Lösung mit Aetzkali und erhitzt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag bei Luftzutritt, um ihn in das Dioxyd zu verwandeln.

Das Atomgewicht des Cers ist von verschiedenen Chemikern festgestellt worden. Bunsen [2] und Rammelsberg [3] fanden 138; aber nach neueren Untersuchungen von Brauner [4] und Robinson [5] ist es 139,9.

Didym.

Di = 142,3.

(295) Das metallische Didym wurde von Marignac zuerst durch Erhitzen des Chlorids mit Kalium als graues Pulver oder in kleinen Kügelchen erhalten. In grösserer Menge ist es von Hillebrand und Norton durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids gewonnen worden. Es gleicht in fast allen Stücken dem Lanthan und Cer, jedoch dem Lanthan mehr als dem Cer, ist aber etwas dunkler und hat einen schwachen Stich ins Gelbliche. An feuchter Luft läuft es gelb an, und Späne des Metalles verbrennen, in die Flamme gebracht, mit äusserst glänzender Lichterscheinung. Sein specifisches Gewicht ist 6,544.

---

[1] Hartley, Journ. Chem. Soc. 41, 202. — [2] Ann. Chem. Pharm. 86, 265; 105, 40. — [3] Pogg. Ann. 108, 40. — [4] Journ. Chem. Soc. 47, 879. — [5] Proc. Roy. Soc. 37, 150.

Didymsesquioxyd, Di_2O_3, erhält man durch Glühen des Hydroxyds oder eines Salzes einer flüchtigen Säure als eine bläuliche Masse, welche das specif. Gew. 7,179 hat. Das Hydroxyd, $Di(OH)_3$, ist ein gallertartiger, schwach rosenrother Niederschlag, der beim Trocknen röthlichgrau wird. Beide Verbindungen zersetzen Ammoniaksalze beim Erhitzen.

Didympentoxyd, Ci_2O_5, bildet sich beim Erhitzen des Nitrats im Sauerstoffstrome und ist eine braune, poröse Masse, welche bei starker Glühhitze in Sauerstoff und das Sesquioxyd zerfällt. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich ohne Gasentwickelung, in concentrirter aber unter Freiwerden von ozonhaltigem Sauerstoff [1]).

Salze des Didyms.

(296) Didymchlorid, $Di_2Cl_6 + 12\,H_2O$, bildet rosenrothe, monokline Krystalle, die leicht in Wasser löslich sind und sich beim Erhitzen zersetzen. Verdampft man seine mit Salmiak gemischte Lösung und glüht den Rückstand bei Luftabschluss, so erhält man das wasserfreie Salz als strahlig-krystallinische, rosenrothe Masse.

Didymbromid, $Di_2Br_6 + 12\,H_2O$, bildet violette, an der Luft nicht zerfliessliche Säulen.

Didymsulfat, $Di_2(SO_3)_3 + 8\,H_2O$, krystallisirt sehr leicht in rein rosenrothen, grossen, glänzenden, sechsseitigen Säulen, die bei 200° das Krystallwasser vollständig abgeben. Kocht man die kalte, concentrirte Lösung, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von $Di_2(SO_3)_3 + 2\,H_2O$ aus.

Didymnitrat, $Di_2(NO_3)_6 + 12\,H_2O$, bildet grosse, violette Krystalle, die sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol sind; die concentrirte Lösung hat eine violette und die verdünnte eine rosenrothe Farbe.

Didymcarbonat, $Di_2(CO_3)_3$, ist ein rothes, krystallinisches Pulver, das man durch Einleiten von Kohlendioxyd in Wasser, in dem das Hydroxyd aufgeschwemmt ist, erhält.

Didymsulfid, Di_2S_3, wird durch Glühen des Oxyds in Schwefelkohlenstoffdampf als grünlich-braunes Pulver erhalten, das langsam von Wasser und schnell von verdünnten Säuren zersetzt wird.

Erkennung und Bestimmung des Didyms.

(297) Didymchlorid giebt im Funkenspectrum nur im Grün Andeutungen von Linien, die aber zu schwach sind, um mit Vortheil als Erkennungsmittel zu dienen. Dagegen giebt das Absorptionsspectrum der festen oder gelösten Didymsalze ein so empfindliches und sicheres

---

[1]) Brauner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 109.



Kennzeichen für die Gegenwart dieses Metalles, dass sich selbst noch kleine Spuren davon in allen, durch fremde Stoffe nicht zu sehr gefärbten Flüssigkeiten erkennen lassen [1]).

Die Didymsalze, die einen zusammenziehend süssen Geschmack besitzen, sind durch ihre rosenrothe oder violette Farbe ausgezeichnet und theilen diese Farbe einer Phosphorsalzperle mit, wenn man sie vor dem Löthrohr damit zusammenschmilzt. Das so erhaltene Glas zeigt ebenfalls das charakteristische Absorptionsspectrum. Im Uebrigen verhalten sie sich den Salzen des Lanthans und Cers ähnlich. Um Didym quantitativ zu bestimmen, fällt man es am besten als Oxalat und verwandelt dasselbe durch Glühen in das Oxyd.

Das Atomgewicht des Didyms ist nach Marignac 148, nach Hermann 142,5 und nach einer späteren Bestimmung von Cleve 147 [2]); später fand er aber, dass seine Didymverbindungen noch eine ziemliche Menge von Samarium enthielten, und er nimmt nun 142,0 als wahrscheinlichsten Werth für das Atomgewicht des Didyms an [3]).

Wie Auer von Welsbach gefunden hat, ist das Didym selbst ein Zwilling, oder ein Gemisch von zwei Elementen, deren Trennung ihm dadurch gelang, dass er Didymammoniumnitrat in salpetersaurer Lösung einer mehrhundertfachen, fractionirten Krystallisation unterwarf. Neodidym, Nd = 140,8, ist der Hauptbestandtheil und bildet amethystfarbige Salze, die sich in Wasser mit Rosafarbe lösen, während die des Praseodidyms, Pr = 143,6, das dem Lanthan nahe steht, rein lauchgrün gefärbt sind. Die Absorptionsspectren der beiden Elemente sind Theile des Didymspectrums, und mischt man die Lösungen ihrer Salze in einem bestimmten Verhältniss, so erhält man eine Flüssigkeit, welche wieder die Farbe und das Absorptionsspectrum des Didyms zeigt [4]).

Durch neuere Untersuchungen von Krüss und Nilson ist es wiederum zweifelhaft geworden, ob Neodidym und Praseodidym Elemente sind oder nicht. Die genannten Forscher haben eine grosse Zahl von Didymlösungen, aus verschiedenen Mineralien hergestellt, spectralanalytisch untersucht und gefunden, dass die Absorptionsstreifen der bezeichneten Elemente mit veränderten Intensitäten auftreten und bei einzelnen Lösungen manche Streifen ganz fehlen. Es ist hiernach die weitere Zerlegung von Neodidym und Praseodidym nicht ausgeschlossen.

Terbium.

Tr = 150.

(298) Terbiumoxyd findet sich besonders reichlich im Samarskit von Nordcarolina, welcher der Hauptsache nach aus den niobsauren Salzen von Eisen, Yttrium, Erbium und Terbium besteht.

---

[1]) Bunsen, Pogg. Ann. 155, 379. — [2]) Bull. Soc. Chim. [2] 21, 246. — [3]) Journ. Chem. Soc. 43, 363. — [4]) Monatsh. 6, 477.



Das Metall selbst ist noch nicht erhalten worden.

Das als Terbiumoxyd bezeichnete, dunkel orangegelbe Pulver ist wahrscheinlich ein Superoxyd. Dasselbe entwickelt mit Salzsäure Chlor und wird durch Glühen im Wasserstoffstrome weiss, ohne indess merklich an Gewicht einzubüssen.

Terbiumsulfat, $Tr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$, bildet farblose Krystalle, welche isomorph sind mit den Sulfaten des Yttriums, Didyms und Erbiums. Dasselbe liefert mit Kalium- und Natriumsulfat Doppelsalze, welche in gesättigten Lösungen dieser Sulfate schwer löslich sind.

Lecoq de Boisbaudran hält die Terbinerde weiter zerlegbar, was durch die Untersuchungen von Krüss (Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 27) an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Gadolinium.

Gd = 156 (?).

Dasselbe ist von Marignac im Samarskit von Nord-Carolina entdeckt und auch in einigen Orthiten vorgefunden worden. Das Oxyd bildet ein weisses, in Säuren lösliches Pulver. Wird dasselbe in einer luftleeren Röhre den Kathodenstrahlen eines Inductoriums ausgesetzt, so leuchtet die Erde mit rothem Lichte. Die Salze des Gadoliniums zeigen kein Absorptionsspectrum.

Erbium.

Er = 166,0.

Es wurde von Mosander im Jahre 1843 bewiesen, dass die als Yttererde bezeichnete Erde ein Gemenge dieser Erde mit Erbinerde und Terbinerde bilde. Cleve, welcher die aus der Yttererde abgeschiedene Erbinerde weiter untersuchte, fand noch zwei weitere Elemente in derselben, das **Thulium**, Tm, und das **Holmium**, Ho, und Lecoq de Boisbaudran das **Dysprosium**, Dy. Spätere Untersuchungen von Krüss und Nilson machen es wahrscheinlich, dass Erbium, Thulium, Holmium und Dysprosium weiter zerlegbar sind [1]).

Erbiumoxyd, Er_2O_3, ist im reinen Zustande ein schön rosenrothes Pulver, dessen Farbe sich beim Glühen nicht ändert, und welches das specif. Gew. 8,64 hat. Das Hydroxyd ist ein weisser, der Thonerde ähnlicher Niederschlag.

Die Salze des Erbiums, welche von Cleve und Hoeglund ausführlich untersucht wurden, sind ganz analog denen des Yttriums

---

[1]) Krüss, Ann. Chem. Pharm. 265, 16. Krüss, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 44, 61, 93, 108, 407.



zusammengesetzt und unterscheiden sich von ihnen durch ihre schön rothe Farbe und ihr charakteristisches Absorptionsspectrum, das ganz verschieden von dem des Didyms ist. Sehr merkwürdig ist, dass das Oxyd beim Glühen ein aus hellen Linien bestehendes Spectrum giebt, die den dunklen Streifen des Absorptionsspectrums entsprechen und wodurch es leicht und sicher von allen anderen Oxyden unterschieden werden kann (Bunsen und Bahr). Das Funkenspectrum des Chlorids ist davon verschieden und nicht besonders charakteristisch.

Das Atomgewicht des Erbiums ist nach Cleve 166 [1]).

Wie leicht man mit der Spectralanalyse die Gegenwart der Metalle dieser Gruppe nachweisen kann, zeigt folgender Auszug aus Bunsen's Abhandlung:

„Cerit von der Bastnäsgrube: Einige Centigramm des pulverisirten Fossils, mit Salzsäure eingedampft, gaben bei dem Wiederauflösen in Salzsäure und Wasser eine concentrirte Löung von folgendem Verhalten: Bei durchfallendem Licht zeigte dieselbe das charakteristische Absorptionsspectrum des Didyms und zwar am deutlichsten die Hauptstreifen bei 55 und 75 (siehe Spectralanalyse). Da jede Spur des charakteristischen Absorptionsspectrums des Erbiums fehlte, so lässt sich daraus auf die Abwesenheit der Erbinerde im Cerit schliessen. Die mit der Flüssigkeit völlig gesättigten Kohlenspitzen (der Batterie) gaben ein Funkenspectrum, in welchem gegen 10 Lanthanlinien und die ausgezeichneten Cerlinien aufs Deutlichste hervortraten.

„Gadolinit von Ytterby: Die durch Abdampfen mit Salzsäure von Kieselsäure befreite Lösung zeigte folgendes Verhalten: Sie gab das Absorptionsspectrum des Didyms, ausserdem sah man noch, wiewohl bei weitem schwächer, Absorptionsstreifen des Erbiums . . . Am Platindraht in der Flamme behandelt, gab die Flüssigkeit ein deutliches, aber wenig nachhaltiges Kalkspectrum und ein schwächeres Natronspectrum. Der Funkenstrom zeigte ein fast vollständiges, nachhaltiges und intensives Yttriumspectrum mit den beiden besonders schön ausgebildeten charakteristischen Liniengruppen; vor dem Cerspectrum zeigte sich nur eine, aber ausgezeichnete Linie; Linien des Lanthans liessen sich nicht erkennen . . . Dieser Analyse nach enthält die untersuchte Substanz durch Spectralanalyse nachweisbares Yttrium, Erbium, Didym, Cer, Calcium und Natrium."

Ytterbium.

Yb = 173,0.

Das Oxyd, Y_2O_3, desselben wurde von Marignac aus der Erbinerde isolirt und zwar durch wiederholte partielle Zersetzung der Nitrate

[1]) Compt. rend. 91, 381.

des Erbiums und Ytterbiums durch Erhitzen derselben. Als schwächere Base wird das Ytterbium zuerst abgeschieden und lässt sich eine Trennung von vorhandener Erbinerde mittelst Kaliumsulfatlösung, welches mit Ytterbiumsulfat ein lösliches Doppelsalz liefert, erzielen. Das Oxyd bildet ein weisses, unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 9,17. In Säuren ist dasselbe, unter Bildung farbloser Salze, leicht löslich. Das Ytterbiumsulfat, $Yb_2(SO_4)_3$, krystallisirt mit 8 Mol. Wasser in grossen Krystallen.

Samarium.

Sm = 150.

Dasselbe wurde von Delafontaine und kurze Zeit nachher von Lecoq de Boisbaudran im Samarskit von Nord-Carolina spectralanalytisch entdeckt. Samarium ist auch im Cerit, Orthit und Gadolinit aufgefunden worden [1]). Das Funkenspectrum desselben ist durch zwei blaue Linien gekennzeichnet. Das Samarium selbst ist noch nicht erhalten worden.

Samariumoxyd, Sm_2O_3, wurde zuerst (1880) von Marignac dargestellt. Im reinen Zustande ist dasselbe weiss, vom specif. Gew. 8,38. Dasselbe besitzt ein bedeutendes Lichtemissionsvermögen und liefert, in der Bunsen'schen Flamme erhitzt, ein discontinuirliches Spectrum mit hellen Bändern. Das Samariumhydroxyd ist gallertartig und eine stärkere Base, als die Hydroxyde des Yttriums und Terbiums, aber eine schwächere, als die des Didyms.

Die Salze des Samariums sind schwefelgelb. Dieselben besitzen einen süssen, zusammenziehenden Geschmack und liefern ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Das Samariumsulfat, $Sm_2(SO_4)_3$, welches mit 8 Mol. Krystallwasser krystallisirt, giebt mit Kaliumsulfat ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz, das in gesättigter Lösung von Kaliumsulfat fast unlöslich ist. Das Chlorid, $SmCl_3 . 6 H_2O$, krystallisirt in tafelförmigen Krystallen und liefert ein deutliches Funkenspectrum.

Gallium.

Ga = 69,8.

(299) Dieses Metall wurde im Sommer 1875 von Lecoq de Boisbaudran [2]) durch Spectralanalyse in der Zinkblende von Pierrefitte in den Pyrenäen entdeckt und zur Ehre Frankreichs (Gallia) Gallium genannt. Er fand es dann auch in anderen Blenden, wie einer gelben durchsichtigen von Asturien und der schwarzen von Bensberg, welche, obwohl sie auch nur äusserst geringe Mengen enthalten, doch etwas

---

[1]) Ueber die Erkennung der seltenen Erden mit Hülfe des Spectroskopes vergl. W. Crooker, Chem. Centralblatt 1869, S. 742. — [2]) Compt. rend. 81, 493 und 1100.

reicher sind als die von Pierrefitte, während in allen anderen bis jetzt geprüften Zinkerzen nur die kleinsten Spuren oder gar keins vorkommt.

Wie gering der Galliumgehalt selbst der reichhaltigsten Blenden ist, geht daraus hervor, dass die von Bensberg nur 16 mg im Kilogramm enthält.

Die Existenz eines Metalles mit dem ungefähren Atomgewicht von 69 ist im Jahre 1869 von Mendelejeff auf Basis des periodischen Systems vorausgesagt worden. Mendelejeff bezeichnete dies zwischen Aluminium und Indium stehende Element als Ekaaluminium und bestimmte seine Eigenschaften und Beziehungen zu diesen beiden Metallen.

Um Gallium darzustellen, wird das Erz je nach seiner Natur in Königswasser, Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Zink erhitzt. Der erhaltene Niederschlag, der alle anderen in der Blende vorkommenden fremden Metalle enthält, wird mit Salzsäure behandelt, und die Flüssigkeit wieder mit Zink in der Kälte gefällt; sowie die Entwickelung von Wasserstoff schwächer wird, giesst man die Lösung vom Niederschlage ab und sättigt sie mit Schwefelwasserstoff; man filtrirt dann, verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff und fällt nun fractionirt in der Kälte mit Natriumcarbonat, so lange sich in den Niederschlägen Gallium durch das Spectroskop nachweisen lässt. Man löst in Schwefelsäure, dampft vorsichtig ein, bis der Ueberschuss von Schwefelsäure fast vollständig verjagt ist, behandelt den Rückstand längere Zeit mit kaltem Wasser und erhitzt die mit viel Wasser verdünnte Lösung zum Kochen, wobei sich basisches Galliumsulfat ausscheidet, welches heiss abfiltrirt werden muss. Man löst es in wenig Schwefelsäure und setzt Kali in geringem Ueberschusse hinzu, um Eisenoxyd zu fällen; wird nun das Filtrat mit Kohlendioxyd gesättigt, so scheidet sich das Galliumoxyd allmälig aus, welches wieder in der möglichst kleinsten Menge Schwefelsäure gelöst wird. Zur Lösung setzt man eine schwach saure Lösung von Ammoniumacetat, sättigt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, erhitzt das mit Wasser verdünnte Filtrat zum Kochen, wäscht den heiss abfiltrirten Niederschlag mit kochendem Wasser, löst ihn in wenig Schwefelsäure, fügt einen geringen Ueberschuss von Aetzkali zu, filtrirt wieder und unterwirft die Lösung der Elektrolyse. Das auf den Platinpolen ausgeschiedene Gallium wird endlich noch zur vollständigen Reinigung mit chlorfreier, verdünnter, warmer Salpetersäure behandelt. Eine andere Darstellungsweise, nach der aus 2400 kg Blende 62 g Gallium erhalten wurden, haben Lecoq de Boisbaudran und Jungfleisch später beschrieben [1]).

Gallium ist ein etwas bläulichweisses Metall, das schon bei 30,1° schmilzt; das geschmolzene Metall zeigt die Farbe des Silbers und bleibt wochenlang, selbst bei 0°, flüssig, berührt man es aber mit etwas

[1]) Compt. rend. 86, 475.

festem Gallium, so erstarrt es in abgestumpften, wahrscheinlich monoklinen Pyramiden. Es ist ziemlich zähe und lässt sich mit dem Messer schneiden. Das geschmolzene Metall überzieht eine Glasoberfläche mit einem glänzenden Spiegel und läuft an der Luft an. Bei Rothgluth ist es nicht flüchtig und überzieht sich nur ganz oberflächlich mit einer Schicht des Oxyds; sein specifisches Gewicht ist 5,9 und seine specifische Wärme 0,080; es löst sich leicht unter Wasserstoffentwickelung in verdünnter Salzsäure und in Kalilauge. Von verdünnter Salpetersäure wird es in der Kälte kaum angegriffen, aber beim Erhitzen löst es sich langsam unter Entwickelung rother Dämpfe. Wenn die neutrale Lösung des Chlorids mit Zink erwärmt wird, so fällt Galliumoxyd oder ein basisches Salz aus.

Galliumoxyd, Ga_2O_3, ist ein weisser Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Kalilauge und weniger in Ammoniak löst.

Erhitzt man es im Wasserstoffstrome, so verwandelt es sich in eine gefrittete, bläuliche Masse, welche wahrscheinlich aus Ga_2O_2 besteht, da man das entsprechende Chlorid kennt.

Salze des Galliums.

(300) Gallochlorid, Ga_2Cl_4, entsteht, wenn man das Metall in einem schwachen Chlorstrome erhitzt, wobei es mit fahler Flamme verbrennt. Gallochlorid bildet durchsichtige Krystalle, schmilzt bei 164°, siedet gegen 535° und zerfliesst an feuchter Luft. In kalter concentrirter Salzsäure löst es sich ohne Gasentwickelung, aber allmälig entwickelt sich Wasserstoff, was auf Zusatz von Wasser stürmisch stattfindet, und es bildet sich Gallichlorid [1]).

Gallichlorid, Ga_2Cl_6, bildet sich beim Erhitzen des Metalles in einem starken Chlorstrome und sublimirt in weissen Nadeln, welche bei 75,5° schmelzen. Es siedet bei 215 bis 220° und giebt einen Dampf, welcher bei 273° das specif. Gew. 11,9 hat (Lecoq de Boisbaudran); dasselbe verringert sich mit Steigerung der Temperatur und wird bei 448° = 6,6, wo demnach der Dampf aus den Molecülen $GaCl_3$ besteht [2]). Gallichlorid ist sehr zerfliesslich und löst sich in wenig Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von mehr Wasser unter Bildung eines basischen Salzes trübt.

Durch Erhitzen von Gallichlorid mit metallischem Gallium entsteht Galliumdichlorid, $GaCl_2$, welches in farblosen Krystallen erhalten werden kann, die bei 164° schmelzen und bei 535° sieden.

---

[1]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 93, 294 und 329; 95, 18. — [2]) Nach den Untersuchungen von Friedel und Crafts entspricht das Chlorid bis zu einer Temperatur von 273° der Formel Ga_2Cl_6 (Compt. rend. 1888, S. 107).



Das Sulfat und Nitrat krystallisiren gut; das erstere bildet leicht Ammoniumgalliumalaun, $Ga_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24\,H_2O$, der in Combinationen von Würfel und Octaëder krystallisirt. Wenn man seine verdünnte Lösung kocht, so entsteht ein wahrscheinlich aus basischem Sulfat bestehender Niederschlag.

Das beste Erkennungsmittel des Galliums ist das Funkenspectrum des Chlorids oder eines anderen Salzes; dasselbe besteht aus zwei violetten Linien, von welchen die hellste, $Ga\alpha$, etwas mehr nach Blau zu als $In\beta$ liegt und die zweite, $Ga\beta$, wenig mehr nach dem violetten Ende als $K\beta$. In der nichtleuchtenden Gasflamme giebt das Chlorid nur eine schwache Andeutung von $Ga\alpha$.

Das Atomgewicht des Galliums bestimmte Lecoq de Boisbaudran durch Glühen des Alauns, sowie durch Lösen des Metalles in Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes, wobei in beiden Fällen reines Oxyd zurückblieb, welches gewogen wurde. Die erstere Bestimmung gab 69,86 und die zweite 69,74.

Indium.

(301) Dieses Metall wurde im Sommer 1863 von Reich und Richter durch Spectralanalyse in der Freiberger Zinkblende entdeckt [1]). Es kommt auch in anderen Zinkblenden vor, welche aber stets nur spärliche Mengen desselben enthalten. Um Indium darzustellen, wendet man am besten indiumhaltiges Zink wie das Freiberger an, welches aber nicht mehr als 0,1 Proc. enthält und das man mit so viel Salzsäure behandelt, dass ein kleiner Theil ungelöst bleibt, auf dem sich nach 24- bis 36stündigem Digeriren alles Indium niederschlägt. Man schlämmt dann vom ungelösten Zink ab, setzt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, um basisches Zinkchlorid zu lösen, wäscht mit heissem Wasser gut aus und behandelt den Metallschlamm mit Salpetersäure, fügt dann, ohne zu filtriren, überschüssige Schwefelsäure hinzu und dampft ein, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Man filtrirt, wäscht den Rückstand gut aus und fügt zum Filtrate einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, welches Zink, Cadmium und Kupfer auflöst, während alles Indium und Eisen nebst Blei und etwas Zink, Cadmium und Kupfer zurückbleiben. Nach gutem Auswaschen löst man den Rückstand in wenig Salzsäure, setzt einen Ueberschuss von saurem Natriumsulfit hinzu und kocht, bis die Flüssigkeit kaum noch nach Schwefeldioxyd riecht. Es scheidet sich hierdurch ein Niederschlag von Indiumsulfit aus, den man zur weiteren Reinigung in schwefliger Säure lösen kann; beim Kochen dieser Lösung fällt dann das reine Salz aus [2]), welches beim starken Erhitzen sich unter Zurücklassung

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 89, 444; 90, 172; 92, 480. — [2]) Bayer, Ann. Chem. Pharm. 158, 372.



des Oxydes zersetzt. Man reducirt dann das letztere durch Glühen in Wasserstoff oder Zusammenschmelzen mit Natrium. Letztere Methode eignet sich am besten zur Gewinnung etwas grösserer Mengen. Man schichtet das feingeriebene Oxyd mit dünnen Natriumscheiben, drückt das Gemisch fest in einen Porcellantiegel und bedeckt es mit einer dicken Schicht wasserfreien Kochsalzes. Den Porcellantiegel steckt man in einen Thontiegel mit Deckel und erhitzt erst schwach und dann, wenn die Reaction vorbei ist, zum mässigen Glühen. Die erhaltene spröde Legirung wird mit Wasser wiederholt behandelt, mit Alkohol und Aether gewaschen und dann unter einer Decke von Kaliumcyanid zusammengeschmolzen. Der Regulus ist noch nicht natriumfrei; man wirft ihn daher in kleinen Stückchen in geschmolzenes Natriumcarbonat und erhält so das reine Metall [1]).

Das Indium ist ein weisses, nicht krystallinisches Metall, welches sehr dehnbar und weicher als Blei ist, das specif. Gew. 7,42 hat und bei 176° schmilzt. An der Luft und selbst in kochendem Wasser behält es seinen Metallglanz; auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, färbt es die Flamme blau und giebt einen Beschlag von Oxyd. Es löst sich nur langsam in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, leicht aber in Salpetersäure.

Indiumoxyd, In_2O_3, ist ein hellgelbes Pulver, das beim Erhitzen vorübergehend braun wird und nach dem Glühen sich in kalten, verdünnten Säuren langsam, in warmen aber schnell löst.

Indiumhydroxyd, $In_2(OH)_6$, erhält man durch Zusatz von Ammoniak zu einem löslichen Salz als gallertartigen Niederschlag, der beim Kochen schwer und dicht wird und im trockenen Zustande beim Erhitzen sich leicht in das Oxyd verwandelt.

Erhitzt man das Oxyd im Wasserstoffstrome, so bildet sich zuerst ein schwarzes, pyrophorisches Pulver, das ein niederes Oxyd, InO, zu sein scheint.

Salze des Indiums.

(302) Indiumchlorid, $InCl_3$. Das Metall verbrennt bei Dunkelrothgluth im Chlorstrome mit gelbgrünem Licht zu Chlorid, das sich auch leicht bildet, wenn man ein Gemisch des Oxyds und Kohle mit erhitzt, wobei es in farblosen, weichen Blättchen sublimirt. Es sublimirt langsam, ohne zu schmelzen, bei 530°, verflüchtigt sich rasch bei anfangender Hellrothgluth und giebt einen Dampf vom specif. Gew. 7,87 [2]). An feuchter Luft zerfliesst es rasch und in Wasser löst es sich unter Zischen und starker Erhitzung; beim Eindampfen der Lösung entsteht ein unlösliches basisches Salz.

---

[1]) Winkler, Journ. prakt. Chem. 102, 273. — [2]) C. u. V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 611.



L. F. Nilson und O. Petterson (Compt. rend. 1888, 107, 500) erhielten auch Indiumdichlorid und Indiummonochlorid, $InCl_2$ und InCl. Ersteres entsteht durch Erhitzen des Metalles in einem Strome von Chlorwasserstoffgas als bernsteingelbe Flüssigkeit, welche zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt.

Mit Wasser tritt folgende Zersetzung ein:

$$3\,InCl_2 = 2\,InCl_3 + In.$$

Indiummonochlorid bildet sich beim gelinden Erhitzen von metallischem Indium in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoff, unter der Voraussetzung, dass Indium im Ueberschuss vorhanden ist. Dasselbe bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche zu einer röthlichen Masse erstarrt. Mit Wasser zersetzt sich dasselbe analog wie das Dichlorid:

$$3\,InCl = InCl_3 + 2\,In.$$

Indium verbindet sich auch beim Erhitzen mit Brom und Jod. Das Bromid ist dem Chlorid sehr ähnlich und das Jodid ist eine gelbe, krystallinische Masse, welche beim Erhitzen zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmilzt.

Indiumsulfit, $In_2(SO_3)_3 + 4\,H_2O$, ist ein krystallinisches Pulver, dessen Darstellung schon oben beschrieben ist; es löst sich leicht in wässeriger schwefliger Säure und scheidet sich beim Verdampfen in deutlichen Kryställchen aus.

Indiumsulfat, $In_2(SO_4)_3$, bleibt beim vorsichtigen Verdampfen einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Lösung als weisses, leicht in Wasser lösliches Pulver zurück, das sich beim stärkeren Erhitzen in ein unlösliches basisches Salz verwandelt.

Beim Verdunsten der sauren Lösung im Exsiccator erhält man eine zerfliessliche Krystallmasse, welche ein saures Salz, $H_2In_2(SO_4)_4 + 8\,H_2O$, zu sein scheint.

Indiumammoniumalaun, $In_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24\,H_2O$, krystallisirt in gut ausgebildeteten, regulären Octaëdern, welche sich bei 16° in der Hälfte und bei 40° in ungefähr ein Viertel ihres Gewichtes Wasser lösen und bei 36° schmelzen [1]).

Lässt man die Lösung bei dieser Temperatur krystallisiren, so bildet sich das Salz $In_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 8\,H_2O$. Kalium und Natrium bilden analoge Hydrate; die Alaune mit 24 Molecülen Wasser sind noch nicht erhalten worden.

Indiumnitrat, $In_2(NO_3)_6 + 3\,H_2O$, bildet sehr zerfliessliche, auch in absolutem Alkohol lösliche Nadeln oder Prismen, die beim Erhitzen leicht in ein basisches Salz sich verwandeln.

---

[1]) Rössler, Journ. prakt. Chem. [2] 7, 14.

Indiumsulfid, In_2S_3. Indium und Schwefel verbinden sich nahe bei Glühhitze unter Feuererscheinung zu einer braunen, unschmelzbaren Masse. Aus einer nicht zu sauren oder concentrirten Lösung eines Indiumsalzes fällt Schwefelwasserstoff gelbes Indiumsulfid, das beim Erhitzen mit Schwefelammonium in ein weisses Hydrosulfid übergeht.

Erkennung und Bestimmung des Indiums.

(303) Indiumverbindungen ertheilen für sich oder nach dem Befeuchten mit Salzsäure der nichtleuchtenden Gasflamme eine schön blaue, ins Violett spielende Farbe, deren Spectrum aus einer intensiven indigoblauen Inα und einer schwächeren violetten Linie Inβ besteht. Durch diese Reaction ist es entdeckt und nach der tiefblauen Linie benannt worden.

Aus Indiumsalzen fällt Zink das Metall; Kali und Natron schlagen Hydroxyd nieder, welches sich im Ueberschusse zu einer bald trübe werdenden Flüssigkeit löst, aus der beim Kochen das Hydroxyd vollständig wieder ausfällt. In Ammoniak ist dasselbe nicht löslich. Zur Trennung von anderen Metallen benutzt man diese Reactionen sowie auch die Bildung des schon erwähnten charakteristischen Sulfits und des in verdünnten Säuren unlöslichen Schwefelindiums.

Das Atomgewicht des Indiums ist von Reich und Richter, sowie von Winkler und Bunsen durch Ueberführung des Metalles in das Oxyd bestimmt worden. Durch Lösen in Salpetersäure und Erhitzen des Nitrates erhielt Winkler die Zahl 113,3 und Bunsen 113,47.

Thallium.

Tl = 203,6.

(304) Das Thallium wurde 1861 von Crookes im Selenschlamm der Schwefelsäurefabrik von Tilkerode am Harz durch die Spectralanalyse entdeckt [1]), welcher seinen Namen von θάλλος, ein grüner Zweig, ableitete, da es die nichtleuchtende Flamme prachtvoll grün färbt. Er glaubte, dass das neue Element zur Schwefelgruppe gehöre; aber im nächsten Jahre stellte Lamy [2]) seine metallische Natur fest und untersuchte es und seine Verbindungen genauer.

Thallium findet sich in kleiner Menge in vielen Schwefelkiesen, Kupferkiesen und in einigen lithiumhaltigen Glimmern. Der Crookesit von Strikerum in Småland enthält nach Nordenskiöld [3]) 33,28 Thle. Selen, 45,76 Thle. Kupfer, 17,25 Thle. Thallium und 3,71 Thle. Silber. Die Nauheimer Mineralquelle und andere Soolen enthalten ebenfalls

---

[1]) On the Existence of a new Element probably of the Sulphur Group. Chemical News 3, 193 (March 30., 1861). — [2]) Société impérial des Sciences de Lille. May 2. et 16. 1862. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 145, 127.

geringe Mengen dieses Metalles. Man hat es auch im Carnallit von Stassfurt und im Sylvin von Kalusz nachgewiesen.

Um Thallium darzustellen, benutzt man am besten den Flugstaub der Schwefelsäurefabriken, welche thalliumhaltige Kiese verarbeiten. Man kocht denselben mit schwefelsäurehaltigem Wasser wiederholt aus, concentrirt die Filtrate durch Abdampfen und fällt aus der Lösung Thallium durch Zink, wobei es sich in Nadeln oder glänzenden Blättern ausscheidet.

Reiner erhält man es, wenn man den Flugstaub mit kochendem Wasser auszieht, die concentrirte, klare Lösung mit Salzsäure fällt, den Niederschlag wäscht und ihn allmälig in sein halbes Gewicht heisse Schwefelsäure einträgt und dann erhitzt, bis alle Salzsäure und der grösste Theil der Schwefelsäure verjagt sind. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Arsen, Antimon, Wismuth, Quecksilber und Silber zu fällen. Zu dem Filtrate setzt man Ammoniak, um Eisen und Aluminium abzuscheiden. Aus der filtrirten und concentrirten Lösung krystallisirt reines Thalliumsulfat, das man mit reinem Zink oder durch Elektrolyse zersetzt.

Die auf der Juliushütte bei Goslar gewonnene Zinkvitriollauge enthält nach Bunsen 0,05 Proc. Thalliumchlorid [1]). Bringt man Zinkblech in dieselbe, so werden Kupfer, Thallium und Cadmium gefällt, die man rasch mit Wasser wäscht und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche nur die beiden letzten Metalle löst. Setzt man Kaliumjodid zu dieser Lösung, so fällt Thalliumjodid aus, das man nach dem Trocknen mit Kaliumcyanid schmilzt und so reines Thallium erhält.

Reines Thallium ist bläulichweiss und glänzend wie Blei; das in Barren gegossene Metall ist krystallinisch und so weich, dass es von Blei geritzt wird; es ist sehr geschmeidig, aber wenig zähe und lässt sich kaum feilen oder sägen, da es die Werkzeuge verschmiert. Sein specif. Gew. ist 11,8; es schmilzt bei 290° (Lamy), verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur und lässt sich im Wasserstoffstrome destilliren. Wenn man es vor dem Löthrohr erhitzt, so oxydirt es sich, wobei sich ein weisslicher oder röthlicher Dampf entwickelt, der eigenthümlich riecht. Es zersetzt Wasser erst bei Rothgluth und löst sich in verdünnten Säuren.

Oxyde des Thalliums.

(305) Thalliummonoxyd, Tl_2O. Wenn das Metall der Luft ausgesetzt wird, so überzieht es sich mit einer grauen Schicht dieser Verbindung. Rein erhält man sie, wenn man das Hydroxyd bei Abschluss von Luft auf 100° erhitzt. Es ist ein schwarzes Pulver, das bei etwa 300° schmilzt und sich leicht in Wasser unter Bildung von Hydroxyd löst.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 108.



Thalliumdioxyd, TlO_2, entsteht nach Piccini [1]) durch Elektrolyse einer 30proc. Kaliumhydroxydlösung bei Anwendung einer aus Thalliummetall bestehenden positiven Elektrode.

Thalliumhydroxyd, TlOH, bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf das Metall in Gegenwart von Luft; um es in grösserer Menge zu erhalten, zersetzt man die Lösung des Sulfates mit der erforderlichen Menge von Barytwasser. Es krystallisirt in langen, gelben Nadeln von der Formel $TlOH + H_2O$ und ist leicht in Wasser löslich; die farblose Lösung ist stark alkalisch und bräunt gelbes Curcumapapier; die braune Farbe verschwindet jedoch nach einiger Zeit, da das Hydroxyd den Farbstoff zerstört; schreibt man daher mit dem Metall auf angefeuchtetes Curcumapapier, so erhält man braune Schriftzüge, welche nach einiger Zeit farblos werden [2]).

Thalliumtrioxyd, Tl_2O_3. Thallium verwandelt sich beim Schmelzen in Sauerstoff unter Feuererscheinung in dieses Oxyd, das bei lebhafter Rothgluth in das Monoxyd übergeht. Man erhält es auch, wenn man den Strom einiger Bunsen'schen Elemente, deren positiver Pol aus Thallium besteht, durch angesäuertes Wasser gehen lässt, wobei sich das Metall mit einer schwarzen Schicht bedeckt [3]):

$$Tl_2 + 3\,H_2O = Tl_2O_3 + 3\,H_2.$$

Es ist ein dunkelrothes oder schwarzviolettes Pulver, das in Wasser und Alkalien unlöslich ist.

Wenn man eine Lösung von Thalliumchlorid in Natriumcarbonat heiss mit Natriumhypochlorit mischt, so erhält man einen braunen Niederschlag, der wahrscheinlich aus Thalliumtrihydroxyd, $Tl(OH_3)$, besteht, nach dem Trocknen aber die Formel Tl(OH) hat. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Thalliumtrichlorid mit einem Alkali zersetzt. Mit starker Salzsäure entwickelt es Chlor und mit heisser Schwefelsäure Sauerstoff, und beim Erhitzen geht es erst in das Trioxyd und dann in das Monoxyd über. Vertheilt man das Hydrat in starker Kalilauge und leitet Chlor ein, so entsteht eine tief rothviolette Lösung, welche wahrscheinlich das Kaliumsalz einer Thalliumsäure enthält.

Thallium bildet zwei Reihen von Salzen u. s. w., welche den beiden Oxyden entsprechen und die man als Thalloverbindungen und Thalliverbindungen unterscheidet.

Thalloverbindungen.

(306) Thalliummonochlorid oder Thallochlorid, TlCl, entsteht, wenn das Metall in Chlor verbrennt, und scheidet sich aus einer nicht zu verdünnten Lösung eines Thalliumsalzes auf Zusatz von Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag ab, der am Lichte violett wird.

[1]) Gazz. chim. Ital. **87**, 17, 450. — [2]) Erdmann, Journ. prakt. Chem. **89**, 381. — [3]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **146**, 243 u. 375.



Es krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in Würfeln und schmilzt bei 427° (Carnelley) zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer biegsamen, hornartigen Masse erstarrt, welche das specif. Gew. 7,02 hat. 100 Thle. Wasser lösen (Hebberling):

bei	0°	16°	100°
TlCl . . .	0,198	0,265	1,427

Nach Carnelley und Williams siedet es bei 708 bis 719°; sein Dampf hat das specif. Gew. 8,6 [1]).

In verdünnter Salzsäure ist es weniger löslich, weshalb die wässerige Lösung durch diese Säure gefällt wird. In Ammoniak ist es kaum und in Alkohol nicht löslich.

Thallobromid, TlBr, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der weniger löslich als das Chlorid, aber demselben sonst sehr ähnlich ist. Das Metall verbindet sich mit trockenem Brom weniger energisch als mit Chlor; leicht dagegen in Gegenwart von Wasser.

Thallojodid, TlJ, entsteht beim Erhitzen der beiden Körper und fällt auf Zusatz von Kaliumjodid zu einer Lösung eines Thalliumsalzes als hellgelber oder in der Hitze orangegelber, beim Erkalten heller werdender Niederschlag aus. Fällt man es aus heisser Lösung, die Kaliumacetat enthält, so erhält man es in mikroskopischen, orangegelben Würfeln oder Würfeloctaëdern (Werther). Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser; 1 Thl. erfordert ungefähr 16000 Thle. dagegen löst es sich in 800 Thln. kochenden Wassers. In Kaliumjodidlösung, Alkohol und verdünnter Essigsäure ist es weniger löslich als in Wasser. Auf 190° erhitzt, wird es scharlachroth, schmilzt bei höherer Temperatur zu einer schwarzrothen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer rothen, krystallinischen Masse, welche nach einigen Stunden wieder gelb wird. Es wird von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Kalilauge nicht zersetzt, aber von Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod angegriffen.

Thallofluorid, TlF, erhält man durch Auflösen des Carbonats in Flusssäure und Krystallisation in glänzenden Octaëdern und Würfeloctaëdern. Es löst sich in 125 Thln. Wasser bei 15° und leichter in kochendem Wasser; beim Erhitzen schmilzt es und lässt sich in einem Strome von Fluorwasserstoff sublimiren.

Thallòwasserstofffluorid, $TlHF_2$, entsteht, wenn man eine Lösung des Fluorids in wässeriger Flusssäure über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es bildet glänzende Würfeloctaëder, die sich in ihrem gleichen Gewicht Wasser lösen [2]).

[1]) Roscoe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1196. — [2]) Ueber Thalliumfluoroxymolybdate siehe Mauro, Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] 2, 382, 384.

Thallochlorat, $TlClO_3$, erhält man durch Auflösen des Metalles in Chlorsäure und durch Vermischungen gesättigter Lösungen von Thalliumnitrat und Kaliumchlorat. Es krystallisirt in langen, wasserfreien Nadeln.

Thalloperchlorat, $TlClO_4$, entsteht beim Auflösen von Thallium in wässeriger Perchlorsäure und durch Fällen von Baryumperchlorat mit Thalliumsulfat. Es krystallisirt in rhombischen, durchsichtigen Tafeln, welche mit Kaliumperchlorat isomorph sind und bei 15,5° das specif. Gew. 4,844 haben. Ein Theil löst sich bei 15° in 10 Thln. und bei 100° in 0,6 Thln. Wasser; in Alkohol ist es nur wenig löslich (Roscoe).

Normales Thallosulfat, Tl_2SO_4, krystallisirt in rhombischen Prismen, welche mit Kaliumsulfat isomoph sind und das specif. Gew. 6,6 haben. 100 Thle. Wasser lösen (Lamy):

bei	18°	62°	101°
Tl_2SO_4	4,8	11,5	19,3

Es schmilzt bei Rothgluth und zersetzt sich bei Luftzutritt unter Entwickelung von Schwefeldioxyd.

Saures Thallosulfat, $HTlSO_4 + 3H_2O$, krystallisirt in kurzen. dicken Säulen, welche beim Erhitzen erst ruhig schmelzen und sich dann plötzlich unter Entweichung von Schwefelsäuredämpfen in das normale Salz verwandeln.

Thallosulfit, Tl_2SO_3, entsteht nach Seubert (Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 434) durch Mischen der Lösungen von Thallosulfat und Natriumsulfit entsprechend der Gleichung:

$$Tl_2SO_4 + Na_2SO_3 = Tl_2SO_3 + Na_2SO_4.$$

Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches aus lauwarmer Lösung auf Zusatz von Alkohol als ein zartes Pulver von der Farbe des geglühten Zinkoxyds ausgeschieden wird. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 3,34 Thle. des Salzes.

Thallooctosulfat, $Tl_2S_8O_{25}$, entsteht beim Erwärmen des normalen Salzes mit Schwefeltrioxyd und krystallisirt in Prismen von der Form des Kaliumoctosulfats. Beim Erhitzen schmilzt es und verwandelt sich in Thallodisulfat, $Tl_2S_2O_7$, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt (Weber).

Thallonitrat, $TlNO_3$. Von allen Säuren greift Salpetersäure das Metall am leichtesten an; Thallonitrat krystallisirt in mattweissen, rhombischen Prismen vom specif. Gew. 5,55, die bei 205° schmelzen und beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarren. 100 Thle. Wasser lösen (Lamy):

bei	18°	58°	107°
$TlNO_3$	10,67	43,48	588,2

In Alkohol ist es unlöslich.

(307) Phosphate des Thalliums. Dieselben sind isomorph mit den entsprechenden Salzen des Kaliums.

Normales Thallorthophosphat, Tl_3PO_4, entsteht beim Fällen des entsprechenden Kaliumsalzes mit einem Thalliumsalz als ein aus nadelförmigen Krystallen bestehender Niederschlag; es bildet sich auch bei Anwendung des gewöhnlichen Natriumphosphats, aber die Zersetzung ist nicht vollständig (Lamy). Ein Theil löst sich bei 15° in 201 Theilen und bei 100° in 149 Thln. Wasser (Crookes); in Ammoniumsalzen ist es sehr leicht löslich.

Einfachsaures Thallorthophosphat, $HTl_2PO_4 + H_2O$, entsteht beim Neutralisiren einer kochenden Phosphorsäurelösung mit Thalliumcarbonat. Die concentrirte Lösung setzt erst bei Syrupdicke rhombische Krystalle ab; bei 200° verliert es sein Wasser und bei dunkler Rothgluth bleibt glasiges Pyrophosphat zurück, welches aus Wasser in spröden, glänzenden Prismen krystallisirt.

Zweifachsaures Thallorthophosphat, H_2TlPO_4, erhält man, wenn man zu einer Lösung des vorhergehenden Salzes Phosphorsäure bis zur deutlich sauren Reaction zusetzt. Es krystallisirt in monoklinen, perlglänzenden Tafeln oder Blättern, löst sich leicht in Wasser und verwandelt sich beim Glühen in glasiges Metaphosphat.

Silicate des Thalliums. Eine Auflösung des Hydroxyds löst beim Kochen amorphe Kieselerde auf; aus der Lösung scheidet sich beim Concentriren eine krystallinische, wasserhaltige, weisse Masse von $Tl_6Si_{10}O_{23} = 3\,Tl_2O + 10\,SiO_2$ ab. Thalliumoxyd schmilzt mit Kieselerde zu einem gelben, stark lichtbrechenden Glase zusammen, das statt Bleisilicat für Flintglas benutzt werden kann.

Normales Thallocarbonat, Tl_2CO_3. Thalliumhydroxyd absorbirt begierig Kohlendioxyd, und lässt man das befeuchtete Metall an der Luft liegen, so bedeckt es sich mit Nadeln von Carbonat. Aus Wasser krystallisirt es in glänzenden, monoklinen Prismen, welche ätzend und metallisch schmecken und alkalisch reagiren. 100 Thle. Wasser lösen (Lamy):

bei	18°	62°	100,8°
Tl_2CO_3	5,23	12,85	22,40

In Alkohol ist es unlöslich; beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Abgabe von Kohlendioxyd.

Ein saures Thallocarbonat scheint nicht in fester Form zu existiren.

Thallocyanid, TlCN, scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, wenn man concentrirte Lösungen von Kaliumcyanid und Thalliumnitrat mischt. Es ist nur wenig in Wasser löslich; beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur auf Platinblech, ohne dasselbe anzugreifen (Crookes).

Thalliummonosulfit oder Thallosulfid, Tl_2S, ist ein schwarzer Niederschlag, der sich bildet, wenn man Schwefelwasserstoff in eine alkalische oder essigsaure Lösung eines Thallosalzes leitet; enthält die Lösung eine Spur freier Schwefelsäure, so scheidet es sich in der Kälte in mikroskopischen Tetraëdern aus (Hebberling). Schmilzt man es oder ein Gemisch des Metalles mit Schwefel bei Luftabschluss, so erhält man nach dem Erkalten eine schwarze, glänzende, blätterige Masse vom specifischen Gewicht von etwa 8. Es ist unlöslich in Wasser, Alkalien, Kaliumcyanid, löst sich nur schwierig in Essigsäure, aber leicht in Mineralsäuren. Das gefällte Thallosulfid oxydirt sich an der Luft zu Sulfat, und erhitzt man es in einem Wasserstoffstrome, so bleibt Thallium zurück.

Thalliverbindungen.

(308) Thalliumtrichlorid oder Thallichlorid, $TlCl_3$, entsteht, wenn man das Monochlorid unter Wasser mit Chlor behandelt. Dampft man die Lösung im luftverdünnten Raume ab, so erhält man farblose, dicke und lange Prismen, $TlCl_3 + H_2O$, die sehr zerfliesslich sind. Wenn man Thallium in Chlorgas stark erhitzt, so erhält man eine geschmolzene, nach dem Erkalten gelbbraune Masse von $3\,TlCl + TlCl_3$, welche schwierig in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich ist und daraus in dunkelgelben, sechsseitigen, dem Bleijodid ähnlichen Blättchen krystallisirt; Ammoniak zerlegt es in das Monochlorid und das Trioxyd.

Erhitzt man das Metall oder Monochlorid vorsichtig in einem Chlorstrome, so entsteht die Verbindung $TlCl + TlCl_3$, welche bei stärkerem Erhitzen in die vorhergehende Verbindung übergeht.

Wenn man eine alkoholische Lösung des Trichlorids mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so erhält man einen weissen, krystallinischen Niederschlag von $(NH_3)_3TlCl_3$, der von Wasser unter Abscheidung von violettschwarzem Trioxyd zersetzt wird:

$$2(NH_3)_3TlCl_3 + 3\,H_2O = Tl_2O_3 + 6\,NH_4Cl$$ [1]).

Thalliumtrijodid bildet sich beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von Thallojodid und Jod (Nickles [2]).

Thallisulfat, $Tl_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O$, krystallisirt beim Abdampfen einer Lösung des Trioxyds in warmer, verdünnter Schwefelsäure in dünnen farblosen Blättchen, welche von Wasser zersetzt werden unter Abscheidung des Trihydroxyds.

Thallinitrat, $Tl(NO_3)_3 + 8\,H_2O$, scheidet sich aus der Auflösung des Oxyds in Salpetersäure in durchsichtigen Krystallen aus, welche beim Erwärmen mit Wasser sich zersetzen.

---

[1]) Vergl. auch Wells u. Penfield, Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 312. — [2]) Ueber Doppelsalze des Thallichlorids mit Alkalichloriden vergl. G. Neumann, Ann. Chem. Pharm. 1888, S. 244, 329.



Thalliumtrisulfid oder Thallisulfid, Tl_2S_3, entsteht beim Zusammenschmelzen des Metalles mit einem Ueberschuss von Schwefel als eine amorphe, schwarze Masse, die bei Sommertemperatur weich wie Pech und in Fäden ausziehbar ist; unter 12° ist sie hart, spröde und zeigt glasigen Bruch.

Wenn man 1 Thl. Thalliumsulfat mit 6 Thln. Schwefel und 6 Thln. Kaliumcarbonat über der Gebläselampe zusammenschmilzt und dann die Schmelze mit Wasser behandelt, so bleibt ein aus durchsichtigen Täfelchen bestehendes, cochenillerothes Krystallpulver, $KTlS_2$, zurück, welches nicht von Kalilauge, aber von Säuren zersetzt wird.

Erkennung und Bestimmung des Thalliums.

(309) Die Salze des Thalliums sind giftig, und die löslichen schmecken unangenehm metallisch. Man erkennt sie am besten an der schön grünen Färbung, welche sie der nichtleuchtenden Gasflamme ertheilen; das Spectrum zeigt eine glänzend grüne Linie, welche auf Kirchhoff's Scala bei 1442,6 liegt und keiner Sonnenlinie entspricht. Von allen anderen Metallen lässt es sich leicht trennen, indem man die saure Lösung erst mit Schwefelwasserstoff behandelt, von etwa ausgeschiedenen Sulfiden abfiltrirt und nun zum Filtrat Ammoniak und Ammoniumsulfid setzt, welche Thallium als schwarzes Sulfid fällen; dieser Niederschlag kann noch andere, durch Ammoniumsulfid fällbare Metalle enthalten, weshalb man gut auswäscht, in Salpetersäure löst und die zum Kochen erhitzte Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt; nach dem Erkalten setzt man eine Lösung von Platinchlorid hinzu, welche einen hellgelben Niederschlag von $2\,TlCl + PtCl_4$ erzeugt, welcher in 15 600 Thln. kalten Wassers löslich ist und daher auch zur quantitativen Bestimmung benutzt werden kann. Noch besser fällt man mit Kaliumjodid, da das Thalliumjodid in Gegenwart des letzteren Salzes fast unlöslich ist.

Das Atomgewicht des Thalliums wurde von Crookes durch Ueberführung des Metalles in das Nitrat und des Sulfats in Baryumsulfat bestimmt und dasselbe bei zehn Versuchen als zwischen 203,628 bis 203,666 liegend gefunden [1]. Lepierre [2] ermittelte das Atomgewicht zu 203,62.

Gallium, Indium und Thallium stehen zu Aluminium in ähnlicher Beziehung wie Zink, Cadmium und Quecksilber zum Magnesium.

Die Beziehungen der drei metallischen Elemente, in ihren physikalischen Eigenschaften ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

	Atomgewicht	spec. Gew.	Schmelzpunkt
Gallium	69,8	5,9	30°
Indium	113,4	7,4	176°
Thallium	203,6	11,8	290°

[1] Phil. Trans. **163**, I, 277. — [2] Compt. rend. 1893, p. 116, 580.

Als zur dritten Gruppe des periodischen Systems gehörend liefern die Metalle Verbindungen der dreiwerthigen Form, welche in vielen Beziehungen den Aluminiumverbindungen ähneln.

Das Thallium selbst zeigt, wie andere Metalle mit hohem Atomgewicht, grössere Verschiedenheiten in den Gruppeneigenschaften; es bildet sowohl Verbindungen der Form TlX_3 als TlX und TlX_2. In seinen chemischen Eigenschaften lehnt es sich vielfach an die Alkalimetalle an, da es ein lösliches, stark alkalisches Hydroxyd, sowie lösliches Carbonat und Silicat bildet. Das schwefelsaure Thallium bildet mit den Metallen der Magnesiumgruppe Doppelsalze, von der allgemeinen Formel $Tl_2SO_4 + MSO_4 + 6H_2O$, welche mit den entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalzen isomorph sind. Auch kann das Thallium in den Alaunen die Metalle der Alkalien ganz oder theilweise ersetzen. In seinen physikalischen Eigenschaften, sowie in seinen Haloidverbindungen (mit Ausnahme des Fluorids) lehnt sich das Thallium auch an das Blei an. Bei dem Bericht über die Untersuchung von Lang, welchen Dumas der französischen Akademie vorlegte. bezeichnete derselbe das Thallium treffend als das Schnabelthier der Metalle.

Germanium.

Ge = 72,3.

(310) Im Sommer 1885 wurde in „Himmelfürst Fund-Grube“ bei Freiberg ein reiches Silbererz gefunden, welches als neues Mineral den Namen Argyrodit erhielt. Die Löthrohranalyse zeigte, dass es, neben Schwefel und Silber, auch etwas Quecksilber und Spuren von Eisen und Arsen enthält. Die Analysen ergaben, je nach Reinheit des Materials, 73 bis 75 Proc. Silber und 17 bis 18 Proc. Schwefel oder stets einen Verlust von 6 bis 7 Proc., und nach längerem vergeblichen Mühen gelang es Clemens Winkler endlich, des fehlenden Körpers habhaft zu werden. Er schreibt darüber am 6. Februar 1887:

„Nach mehrwöchentlichem, mühevollem Suchen kann ich heute mit Bestimmtheit aussprechen, dass der Argyrodit ein neues, dem Antimon sehr ähnliches, aber von diesem doch scharf unterschiedenes Element enthält, welchem der Name „Germanium“ beigelegt werden möge. Die Ausfindigmachung desselben brachte nun deshalb grosse Schwierigkeiten und peinigende Zweifel mit sich, weil die den Argyrodit begleitenden Mineralien Arsen und Antimon enthielten, die bei ihrer Aehnlichkeit mit dem Germanium und beim vollständigen Mangel an scharfen Trennungsmethoden überaus störend wirkten [1].“

Die weitere Untersuchung ergab, dass Germanium nicht der Antimongruppe, sondern der Zinngruppe angehört und mit Silicium nahe verwandt ist [2].

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 210. — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 34, 177; 36, 177.



Das Germanium ist, wie die Untersuchungen Winkler's bestätigten, identisch mit dem von Mendelejeff vorausgesagten Ekasilicium mit dem ungefähren Atomgewicht von 73. Nach Clemens Winkler kommt dem Argyrodit die Formel $GeS_2 . 3 Ag_2S$ zu, während nach Penfield derselbe der Formel $GeS_2 . 4 Ag_2S$ entsprechend zusammengesetzt ist. Krüss[1]) hat das Germanium, in geringer Menge, (1 Proc.) auch im Euxenit gefunden.. Samarskit und Frankeit enthalten ebenfalls Germanium. Die Isolirung des Germaniums aus diesen Metallen geschieht auf analoge Art, wie aus dem Argyrodit.

Um das Metall darzustellen, schmilzt man Argyrodit mit Schwefel und Soda, kocht die Schmelze mit Wasser aus und setzt so viel verdünnte Schwefelsäure zur Lösung, dass das Natriumsulfid zersetzt wird, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel, Arsensulfid und Antimonsulfid ab und fügt Salzsäure zum Filtrat, aus dem nun Schwefelwasserstoff das Sulfid fällt, welches man mit starkem Alkohol, der mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, auswäscht. Man trocknet es, röstet es bei gelinder Hitze an der Luft, erwärmt dann mit concentrirter Salpetersäure, worauf man erhitzt und den Rückstand stark glüht. Das so erhaltene Oxyd hält Schwefelsäure zurück, welche man durch wiederholtes Erwärmen mit Ammoniak, Eintrocknen und Glühen entfernt.

Erhitzt man es im Wasserstoffstrome, so wird es zu Metall reducirt, welches man in grösserer Menge gewinnt, indem man das Oxyd mit 10 Proc. Stärke und kochendem Wasser zu einem Teig anknetet, denselben in einen Porcellantiegel mit Deckel bringt, den man in einen hessischen Tiegel setzt, den Zwischenraum mit Holzkohle ausfüllt und nun mässig glüht. Man erhält das Germanium als graues Pulver, welches man mit Boraxglas zusammenschmilzt. Beim Abkühlen bildet sich eine höckerartige Auftreibung, indem das Metall in Krystallen erstarrt, wobei es sich stark ausdehnt.

Germanium ist stark metallglänzend, hat eine grauweisse Farbe, ist sehr spröde und lässt sich leicht zu Pulver zerreiben; die erwähnte Auftreibung besteht manchmal aus deutlichen, regulären Octaëdern. Es schmilzt gegen 900°, verdampft erst bei sehr hoher Temperatur[2]), hat bei 20,4° das specif. Gew. 5,496 und bei 100° die specifische Wärme 0,0737, welche mit der Temperatur zunimmt, bis sie gegen 200° constant 0,0772 wird, was der Atomwärme 5,58 entspricht.

Germaniumdioxyd, GeO_2, entsteht durch Oxydation des Metalles mit Salpetersäure und Zersetzung des Chlorids mit Wasser. Es ist nach dem Glühen ein fast sandiges Pulver, welches bei 18° das specif. Gew. 4,703 hat, wenig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in kleinen doppelbrechenden Krystallen ausscheidet.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 131. — [2]) V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 498.



Germaniumchloroform, $GeHCl_3$, bildet sich, wenn man Chlorwasserstoff über das erhitzte Metall leitet:

$$Ge + 3\,HCl = GeHCl_3 + H_2.$$

Es ist eine dünne Flüssigkeit, welche bei 23° siedet, an der Luft raucht und mit Salzsäure eine stark bleichend und reducirend wirkende Lösung bildet. An der Luft verwandelt es sich in eine ölige, nicht rauchende Flüssigkeit, die über 100° siedet und wohl das Oxychlorid, $GeOCl_2$, ist:

$$GeHCl_3 + O + GeOCl_2 + HCl.$$

Alkalien erzeugen mit Germaniumchloroform einen gelben Niederschlag, welcher beim Erwärmen rostroth wird und beim Erhitzen in einem Strome von Kohlendioxyd in grauschwarzes Germaniummonoxyd, GeO, übergeht.

Germaniumtetrachlorid, $GeCl_4$. Das Metall vereinigt sich mit Chlor unter Feuererscheinung zu dieser Verbindung, welche man am besten durch Destillation des pulverförmigen Metalles mit Aetzsublimat erhält. Es ist eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 86° siedet, bei 18° das spec. Gew. 1,887 hat und bei — 100° noch nicht erstarrt. Sein Dampf hat bei 300 bis 739° das spec. Gew. 7,44.

Germaniumtetrabromid, $GeBr_4$, entsteht ähnlich dem Chlorid und ist eine Flüssigkeit, die etwas unter 0° krystallinisch erstarrt.

Germaniumtetrajodid, GeJ_4, gewinnt man, indem man das pulverförmige Metall in einem langsamen Strome von Kohlendioxyd zum anfangenden Glühen erhitzt und dann Joddampf zuleitet, wobei es sich als dunkelgelbes Gas bildet, welches sich als gelbes Pulver oder in Krystallblättern verdichtet, welche bei 144° schmelzen und zu einer orangefarbigen, krystallinischen Masse erstarren, die an der Luft zerfliesst. Sein Dampf hat bei dem Siedepunkte des Schwefels das specif. Gew. 20,43; bei höherer Temperatur tritt Dissociation unter Bildung von freiem Jod ein.

Germaniumtetrafluorid, GeF_4, entweicht beim Erhitzen eines Gemisches des Oxydes mit Flussspath und Schwefelsäure als heftig stechend riechendes Gas, das an der Luft einen weissen Qualm bildet. Lässt man eine Lösung des Oxyds in Flusssäure verdampfen und den Rückstand über Schwefelsäure stehen, so bildet sich eine krystallinische, zerfliessliche Masse von $GeF_4 + 3\,H_2O$.

Fluogermansäure, H_2GeF_6, bildet sich beim Einleiten des Fluorids in Wasser. Fügt man zur stark sauren Lösung Kalilauge oder ein Kaliumsalz, so scheidet sich Kaliumfluogermanat, K_2GeF_6, als gallertartiger Niederschlag aus, welcher auch erhalten wird, wenn man eine Lösung des Oxyds in Flusssäure mit einer von saurem Kaliumfluorid zusammenbringt. Aehnlich dem Kaliumfluosilicat wird der



Niederschlag bald krystallinisch, und aus heissem Wasser krystallisirt das Salz, welches mit Ammoniumfluosilicat isomorph ist, in hexagonalen Tafeln, während beim Verdunsten der Lösung sich lange, spitze Pyramiden bilden.

Germaniummonosulfid, GeS, bildet sich, wenn man das Disulfid mit Schwefel im Kohlendioxydstrome glüht, oder ersteres in einem Strome von Wasserstoff erhitzt, wobei man das Monosulfid in dünnen, oft federartig vereinigten, dem Eisenglanz ähnlichen, metallisch glänzenden Tafeln erhält, welche im durchfallenden Lichte lebhaft roth oder braunroth erscheinen und vollkommen durchsichtig sind. Beim heftigen Glühen in Wasserstoff zerfällt es in Schwefel und Germanium, das sich in sehr kleinen, aber schönen Octaëdern verdichtet.

In warmer Kalilauge ist es leicht löslich; setzt man verdünnte Salzäure zur Lösung, so fällt das Monosulfid wieder als rothbrauner, amorpher Niederschlag aus, welcher sich leicht in heisser, concentrirter Salzsäure löst, die auf das krystallisirte Sulfid nur wenig einwirkt. Derselbe löst sich auch nicht in Ammoniumsulfid, wohl aber das amorphe Sulfid, wobei es in Disulfid übergeht.

Gemaniumdisulfid, GeS_2, erhält man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine saure Lösung des Dioxyds als weissen Niederschlag, der etwas in Wasser löslich ist, weshalb man ihn mit Alkohol auswaschen muss. Nach dem Trocknen bildet es ein reines, weisses, stark abfärbendes Pulver, das an feuchter Luft nach Schwefelwasserstoff riecht, indem es sich zersetzt, was noch rascher stattfindet, wenn es in Wasser gelöst ist. Von Säuren wird es beim Erhitzen gelöst, und es löst sich auch leicht in Alkalien und alkalischen Sulfiden, aus denen es durch Säuren wieder gefällt wird.

Germaniumsilbersulfid oder Argyrodit, $GeS_2 . 4 Ag_2S$, bildet metallglänzende, stahlgraue, derbe Massen oder monokline Krystalle, welche das specif. Gew. 6,1 haben. Erhitzt man es im Wasserstoffstrome, so verflüchtigt sich Germaniummonosulfid und verdichtet sich als dunkle, glänzende, krystallinische Masse oder rothbraunes Pulver.

Erkennung und Bestimmung des Germaniums.

Das beste Erkennungsmittel desselben ist die Bildung des weissen Sulfids, welches man erhält, indem man zur Lösung etwas Ammoniumsulfid und dann reichlich Salzsäure setzt. Um es quantitativ zu bestimmen, führt man das Sulfid, wie oben angegeben, in das reine Oxyd über, welches gewogen wird. Obgleich Germanium flüchtig ist, wie auch verschiedene seiner Verbindungen, färbt es nicht die Bunsen'sche Gasflamme. Sein Funkenspectrum enthält eine Anzahl von Linien; charakteristisch sind eine im Orange, eine im Gelb, vier im Violett und zwölf im Grün und Blau.

Das **Atomgewicht des Germaniums** ermittelte Winkler durch Analyse des Tetrachlorids und fand in vier gut stimmenden Versuchen, dass es im Mittel 66,173 Chlor enthält, woraus sich der Werth 72,3 berechnet.

Zinn *(Stannum)*.

Sn = 118,8.

Dieses Metall war schon frühe bekannt; es ist aber ungewiss, ob das Wort „bedíl" im alten Testament, das in der griechischen Uebersetzung *κασσίτερος* und in der lateinischen *stannum* genannt wird, unser heutiges Zinn bedeutet, wie auch, ob das Metall, welches die Phönicier von den Cassiteriden holten, deren Lage Herodot nicht kannte, Zinn war. Vielleicht kommt das griechische Wort aus dem Arabischen, wo Zinn *kasdír* heisst; bestimmter lässt sich behaupten, dass im Anfange unserer Zeitrechnung das erstere Zinn bedeutete, denn Plinius sagt, dass *cassiteron* und *plumbum candium* dasselbe und theurer als Blei (*plumbum nigrum*) sei, zum Löthen des letzteren diene und von den Cassiteriden im Atlantischen Ocean geholt werde. Dass unter diesem Namen das heutige Grossbritannien gemeint ist, erscheint kaum zweifelhaft, denn nach Caesar's Einfall wurde Zinn von da durch Gallien über Marseille nach Italien gebracht [1]), und Diodorus berichtet, dass an der Küste Britanniens die Einwohner das Zinn während der Ebbe nach der Insel Iktis bringen, welche unzweifelhaft St. Michaels' Mount in Cornwall ist, und die noch jetzt durch einen von der Fluth bedeckten Damm mit dem Festlande in Verbindung steht. Die Namen, unter welchen Plinius Zinn und Blei aufführt, zeigen übrigens, dass er dieselben nicht als verschiedene Metalle, sondern vielmehr als Abarten Eines ansah, und er sagt auch: *Sequitur natura plumbi. Cujus duo genera, nigrum atque candidum.*

Das Wort *stannum*, das später allgemein die Bezeichnung für Zinn war, kommt ebenfalls bei Plinius vor, welcher aber darunter entschieden nicht Zinn, sondern irgend eine bleihaltige Metallmischung verstand.

Geber kannte Zinn gut; er erwähnt mehrere seiner wichtigsten Eigenschaften, wie das eigenthümliche Geräusch, das es beim Biegen ausgiebt, sowie, dass es spröde Legirungen bildet. Wegen letzterer Eigenschaft wurde es von den Alchemisten, welche es Jupiter nannten und ihm dessen Zeichen 4 gaben, auch manchmal als *diabolus metallorum* bezeichnet.

Metallisches Zinn ist in Körnern mit Gold in Sibirien, Guayana und Bolivia gefunden worden; das letztere ist nach Forbes [2]) vielleicht

---

[1]) G. Smith, The Cassiterides, London 1863. — [2]) Phil. Mag. [4] 29, 133; 30, 142.

Kunstproduct. Auch im Wismuthspath von Mexico kommt es in kleinen Blättchen vor. Fast immer findet sich das Zinn als Zinnstein, SnO_2, seltener als Zinnkies, $Cu_4SnS_4 + (FeZn)_2SnS_4$, und sehr selten als Silicat; in kleiner Menge kommt es in einigen Epidoten, in grösserer in Columbiten, Tantaliten und ähnlichen Mineralien vor. Verschiedene Mineralwasser enthalten Spuren von Zinn, welches auch in gewissen Meteorsteinen gefunden worden ist.

Metallurgie des Zinns [1]).

(311) Alles im Handel vorkommende Zinn wird aus Zinnstein gewonnen, welcher sich in den älteren krystallinischen Gesteinen und Schiefern, sowie in deren Verwitterungsproducten findet, aber nicht sehr verbreitet ist und nur an bestimmten Orten in grösseren Massen auftritt. Gewöhnlich kommt er in Gängen oder in Lagern vor oder auch in feinen Adern, welche den Granit u. s. w. in jeder Richtung durchziehen, und die man Stockwerke nennt, während das durch die Verwitterung der Felsen entstandene lose Erz, welches sich im Sande und Kies findet, Seifenzinn oder Stromzinn genannt wird.

Am längsten bekannt ist das Vorkommen des Zinnsteins in Cornwall, wo er im Granit und im Killas, einem metamorphischen Thonschiefer, und namentlich reichlich an Grenzscheide beider Felsarten auftritt, zusammen mit Wolframit, Apatit, Topas, Glimmer, Turmalin, Arsenkies u. s. w.

Andere Zinngruben in Europa, welche aber nur verhältnissmässig wenig Erz liefern, sind im Erzgebirge, in der Bretagne und der spanischen Provinz Galizien.

Bedeutend ist dagegen sein Vorkommen auf der Sundainsel Banca, wo das Erz hauptsächlich als Seifenzinn auftritt, aber auch in Adern vorkommt. Es wurde da zuerst im Anfange des vorigen Jahrhunderts aufgefunden, und später fand man ebenfalls sehr reiche Gruben, welche jetzt auf der benachbarten Insel Biliton bearbeitet werden. Auch in Malacca existiren einige Zinngruben.

Strabo berichtet, dass Zinnminen auch in Persien vorkommen. Wie dem russischen Reisenden Orgorodnikow mitgetheilt wurde, existiren diese in der Nähe von Mesched und anderen Orten Khorassans [2]).

Von sonstigen grösseren Fundstätten sind zu erwähnen Bolivia und Peru, aber ganz besonders Australien, wo in neuerer Zeit in Neusüdwales und Queensland sehr mächtige Lager von Zinnstein entdeckt worden sind. Die nordamerikanischen Aufschlüsse, von denen Musterstücke sich in Chicago befanden (Collectivausstellungen von Wyoming in Süddakota), haben den gehegten Erwartungen nicht entsprochen.

---

[1]) Die Metallurgie des Zinns wurde von Herrn Prof. Dr. Dürre neu bearbeitet. (A. Classen.) — [2]) Compt. rend. 104, 265.

(312) In Cornwall, wo man jetzt neben einheimischem Erz auch solches von Australien und Peru verarbeitet, wird das gepochte und durch Waschen von der Gangart möglichst befreite Erz zunächst geröstet, um Schwefel und Arsen zu entfernen; die Dämpfe des Röstofens werden in Kammern geleitet, um das Arsentrioxyd zu verdichten. Das geröstete Erz wird wieder gewaschen und, wenn es viel Kupferoxyd enthält, dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen. Das Schwarzzinn, wie das Röstgut heisst, ist dann zum Verschmelzen fertig.

Da man beim Rösten die Masse häufig umrühren muss, so hat Brunton einen Ofen mit rotirendem Herde construirt, welcher auch für andere Erze angewendet worden ist und wodurch die Handarbeit erspart wird.

Statt desselben wendet man jetzt auch häufig, namentlich bei Erzen, welche reich an Arsen und Schwefel sind, den Röstofen von Oxland und Hocking an, welcher in Fig. 136 im Grundriss und Aufriss dargestellt ist. Der geneigte, mit Kesselblech gerüstete, aus feuerfesten Steinen erbaute rotirende Ofenkörper stösst unten an den Feuerraum *A* und oben an die Kammern, in welchen sich der weisse Arsenik verdichtet; das Erz wird auf der Decke derselben, welche aus Eisenplatten besteht, getrocknet, wodurch sie zugleich abgekühlt werden und dann durch den Trichter *h* in den schräg gelagerten Ofen, der drei bis acht Umdrehungen in der Minute macht, eingetragen. Dasselbe erhitzt sich bald genügend zur Entfernung, d. h. Verbrennung des Arsens und Schwefels und das Röstgut fällt in den Raum *F*. Man unterwirft es dann einer neuen Waschung, um Eisenoxyd u. s. w. zu entfernen, röstet nochmals, um die letzten Spuren von Arsen und Schwefel auszutreiben, und wäscht wieder, bis es 60 bis 70 Proc. Zinn enthält.

Es kommt öfters vor, dass mit Zinnstein grössere Mengen von Wolframit, $(FeMn)WO_4$, vorkommen, der wegen seines hohen specifischen Gewichtes nicht durch Schlämmen entfernt werden kann, aber beseitigt werden muss, da sonst die Güte des Zinns beeinträchtigt wird. Dieses geschieht am besten nach dem Verfahren von Oxland, indem man das geröstete Erz in Flammöfen mit so viel calcinirter Soda zusammenschmilzt, dass sich lösliches Natriumwolframat und Oxyde des Eisens und Mangans bilden, aber das Zinnoxyd frei bleibt. Das erstere wird dann durch Auslaugen und die zwei anderen durch Schlämmen mit Wasser entfernt.

Das möglichst gereinigte und geröstete Erz wird mit einem Fünftel seines Gewichtes Anthracitklein oder sonst einem mageren Brennstoff gemischt, und das Gemenge mit etwas Wasser besprengt, um den Ofen leichter chargiren zu können und zu verhindern, dass der Erzstaub durch den Zug fortgerissen wird. Der Schmelzofen ist in Fig. 137 und 138 (s. S. 494) dargestellt. Die Charge wird durch das Thor *B* auf den Herd *A* eingetragen und vom Thore *E* aus über denselben gebreitet. Man erhitzt allmälig während fünf Stunden, rührt dann wiederholt gut um

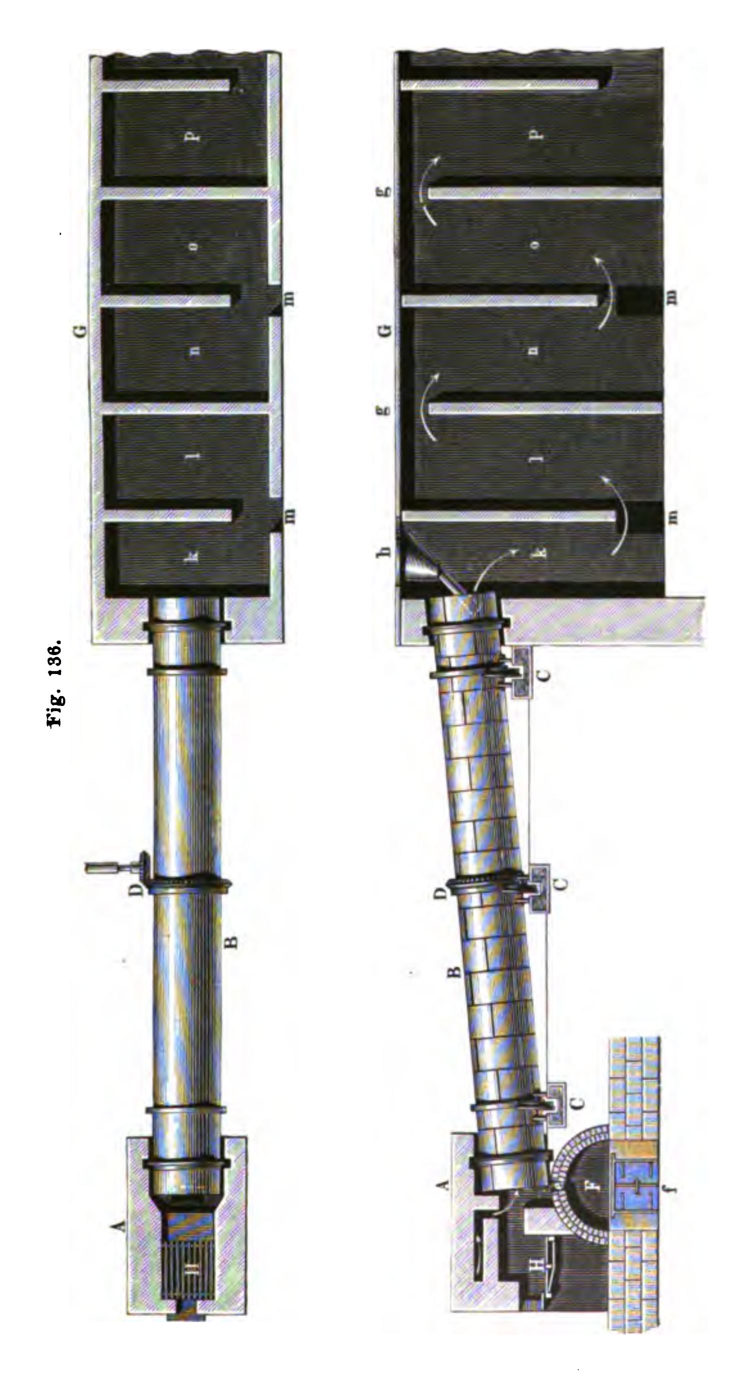


Fig. 136.

und lässt nach der sechsten Stunde das Metall und die Schlacke durch das Stichloch *f* in das Gefäss *G* abfliessen. Das rohe Zinn wird dann in Barren gegossen, welche, um sie zu raffiniren, in einem ähnlichen Ofen allmälig erhitzt werden, so dass das reinere, leichter schmelzbare

Fig. 137.

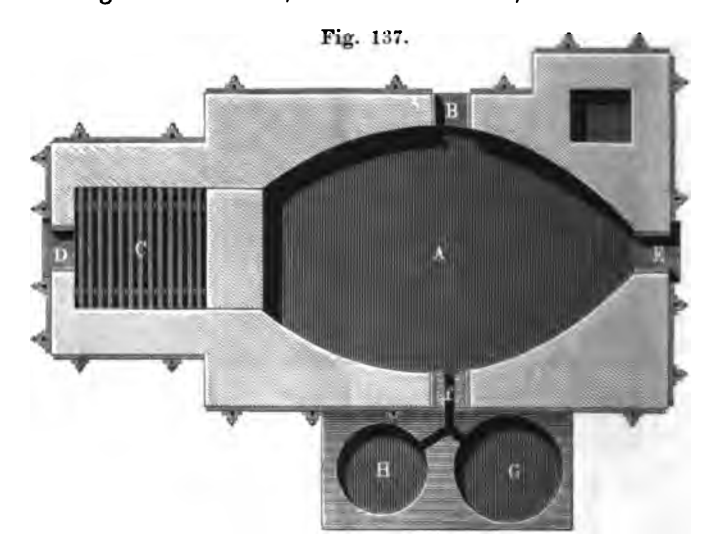
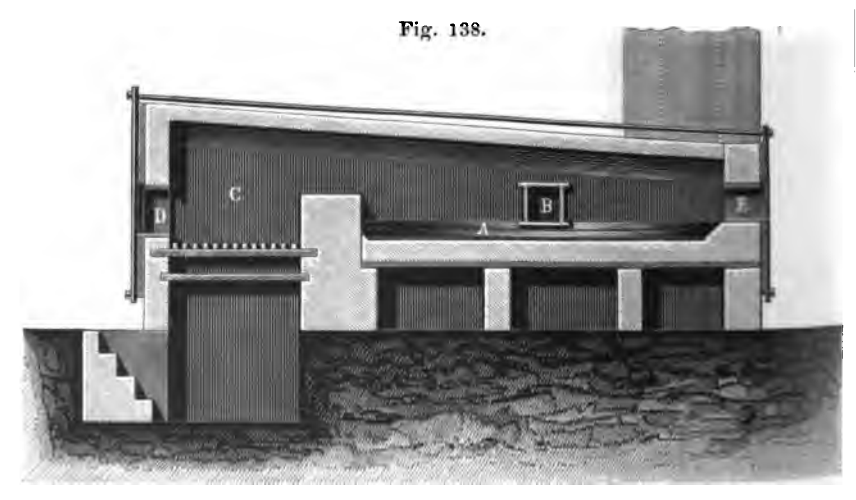


Fig. 138.



Zinn sich zuerst verflüssigt und in das gusseiserne Gefäss *H* abfliesst, während eine Legirung von Zinn, Eisen und Arsenik auf dem Herde zurückbleibt. Unter dem Gefässe *H* befindet sich ein Feuer, um das Metall flüssig zu erhalten, welches dann mit einer Stange von frischem Holze (das des Apfelbaumes wird vorgezogen) gepolt wird. Diese

Operation dauert je nach der Qualität, welche man erhalten will, eine bis mehrere Stunden. Der Schaum, welcher sich beim Raffiniren ausscheidet und der im Ofen verbleibende Rückstand, enthalten noch viel Zinn und werden später für sich weiter verarbeitet.

Um Kornzinn darzustellen, erhitzt man die Barren so weit, dass das Metall spröde und krystallinisch wird und zerschlägt sie dann mit dem Hammer oder lässt sie von einer gewissen Höhe herabfallen.

Von den verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten ist das Bancazinn das reinste; es enthält nur kleine Mengen von Kupfer, Blei und Eisen, weshalb es von Chemikern und Fabrikanten sehr geschätzt wird; demnächst folgt das englische Kornzinn und dann das englische Blockzinn; andere Zinnsorten sind weniger rein. Die Verunreinigungen sind Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Blei, Kupfer, Eisen, seltener Molybdän, Wolfram und Mangan.

Es ist nicht sicher bekannt, ob (im Anschluss vielleicht auch Entzinnungsarbeiten der Weissblechabfälle) Zinn auf elektrolytischem Wege gemacht wird, man vermuthet es aber nach der Beschaffenheit mancher im Handel vorkommenden Zinnsorten.

(313) Zinn ist ein bläulichweisses, stark glänzendes Metall, das bei 232,7° schmilzt (Person) und sich zwischen 1450 und 1600° verflüchtigt (Carnelley und Williams). Es hat bei 13° das specif. Gew. 7,293 (Matthiessen), ist härter als Blei, aber weicher als Gold, hat einen hakigen Bruch und giebt beim Biegen ein Geräusch, welches „Geschrei" genannt wird und durch das Aneinanderreiben der Krystalltheilchen verursacht wird. Es lässt sich leicht zu Stanniol auswalzen und in dünne Blättchen (die als unechtes Blattsilber verwendet werden) ausschlagen. Bei 100° kann es zu Draht gezogen werden, welcher aber wenig fest ist und bei 200° wird es so spröde, dass man es pulvern kann. Bancazinn, welches in Petersburg einer sehr starken Winterkälte ausgesetzt war, zerfiel unter Aufblähung in körnige, krystallinische Stücke oder in ein graues, grobes Pulver. Diese Structurveränderung kann man künstlich hervorrufen, wenn man die Temperatur des Metalles auf den Gefrierpunkt des Quecksilbers erniedrigt [1]). In einer Holzschachtel, welche in einer vermauerten Fensternische im Freiberger Dome 1879 gefunden wurde, fanden sich eine Anzahl Ringe aus reinem Zinn, welche ebenfalls diese Structurveränderung erlitten hatten. Die Schachtel mochte wohl drei- bis vierhundert Jahre dort gelegen haben. Merkwürdiger Weise befanden sich darin fünf Ringe, die alle Eigenschaften des gewöhnlichen Zinns besassen.

Das graue Zinn, wie diese Modification genannt wird, hat das

[1]) Fritzsche, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 112, 540.



specif. Gew. 5,8; erwärmt man auf 60°, so erhöht es sich auf 7,29, indem sich wieder die gewöhnliche Modification bildet [1]).

Bringt man Zink in eine Lösung des Chlorids, so scheidet sich Zinn in glänzenden an einander hängenden Blättchen ab; dieser Zinnbaum (*Arbor Jovis*) wurde zuerst 1786 von Ilsemann dargestellt.

Schmilzt man Zinn, lässt theilweise erkalten und giesst dann die noch flüssige Masse ab, so erhält man aus Nadeln, Säulen oder Tafeln bestehende Krystalle; zersetzt man eine Lösung von Zinndichlorid durch einen schwachen galvanischen Strom, so scheidet sich das Metall in tetragonalen Prismen und Pyramiden aus, und schöne Zinnkrystalle entstehen auch, wenn man auf eine mit Salzsäure versetzte Lösung des Chlorids vorsichtig Wasser schichtet und einen Zinnstab hineinstellt.

Wenn Zinn mit thierischen Theilen in Berührung kommt, so nimmt es einen eigenthümlichen Geruch an.

(314) Zinn benutzt man zur Darstellung verschiedener Gefässe für häuslichen und technischen Gebrauch, zu der von Stanniol und unechtem Blattsilber und zur Verzinnung von Kupfer und Eisen. Das Verzinnen kupferner Gefässe wird schon von Plinius beschrieben, welcher erwähnt, dass ihr Gewicht dabei wenig zunehme; auch was er *Stannum* nennt, werde dazu benutzt.

Kupfer und Messing lassen sich einfach durch Eintauchen in das geschmolzene Metall verzinnen. Um in dem Inneren eines Gefässes einen Zinnüberzug zu erzeugen, erhitzt man es und giesst etwas geschmolzenes Zinn hinein, das man mit Werg auf der Oberfläche vertheilt; um Oxydation der Metalle zu verhindern, setzt man Colophonium oder Salmiak zu.

Das Verzinnen des Eisens erwähnt zuerst Agricola, doch scheint es damals wenig üblich gewesen zu sein, da gewöhnlich behauptet wird, es sei zuerst um 1620 in Böhmen entdeckt worden; in England und Frankreich kam es erst hundert Jahre später in Aufnahme.

Um Weissblech darzustellen, wird das Eisenblech mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure angebeizt, mit Sand und Wasser abgescheuert und in heisses Fett getaucht, um es zu trocknen und zu erwärmen. Dann bringt man es in geschmolzenes Zinn, wozu man das bei den späteren Operationen erhaltene eisenhaltige verwendet. Es bildet sich so eine Eisenzinnlegirung; man taucht sie dann in reines Zinn und schliesslich wieder in erhitzten Talg, um das überschüssige Zinn besser ablaufen zu lassen.

Legirungen des Zinns.

(315) Von diesen finden folgende technische Anwendung:

Zinn und Blei lassen sich in nahezu jedem Verhältnisse mischen;

[1]) Schertel, Journ. prakt. Chem. [2] 19, 322. Vergl. auch E. Hjelt, Chemiker-Ztg. 16, 1197 und H. Höveler, ibid. 16, 1339.



die Legirung ist härter und zäher, aber leichter schmelzbar als jeder der Bestandtheile. Man benutzte sie zu Gefässen und zum Löthen; in Folgendem ist die Zusammensetzung einiger gegeben:

Gewöhnliche Zinngefässe		Schnellloth		
		schwaches,	gewöhnliches,	starkes
Zinn	5	2	1	1
Blei	1	1	1	2

Zinn und Kupfer sind Bestandtheile verschiedener Legirungen, welche praktische Verwendung finden.

Ihre Verbindung ist nicht gerade sehr innig, weshalb sie sich leicht entmischen und die einzelnen Theile eine ungleichartige Zusammensetzung annehmen, doch weniger noch als die Legirungen des Silbers mit Kupfer.

Die Legirungen des Zinns mit Kupfer bilden die sogenannte echte Bronze, obschon auch hierbei manche fremden Zusätze vorkommen können und besonders das billigere Zink oftmals als Ersatz des Zinns auftritt, z. B. bei Legirungen für Maschinentheile, Bildwerke u. s. w.

Interessant ist, dass, während die Eisenfabrikate, besonders der harte Stahl, beim Ablöschen härter werden, die Kupferzinnlegirungen, wenn sie glühend in kaltes Wasser geworfen werden, ihre Sprödigkeit verlieren und sich dann aushämmern und im Prägestock bearbeiten lassen, wobei sie an Dichte zunehmen. Als Grund nimmt man die durch das Ablöschen, welches die Entmischung sowie die Ausscheidung zinnreicherer, härterer Bestandtheile hindert, bewirkte grössere Gleichmässigkeit und Weichheit der Legirung.

Die wichtigsten dieser Legirungen sind:

Kanonenmetall; enthält 89 bis 92 Proc. Kupfer und hat eine gelbliche Farbe; dieselbe Legirung eignet sich auch für Medaillenbronze.

Spiegelmetall; wird aus 1 Thle. Zinn und 2 Thln. Kupfer zusammengeschmolzen und häufig etwas Arsen zugesetzt; es ist stahlgrau, sehr spröde und nimmt ausgezeichnet Politur an.

Glockenmetall ist von wechselnder Zusammensetzung, besteht aber gewöhnlich aus 4 Thln. Kupfer und 1 Thle. Zinn. Genauer 78 Thln. Kupfer und 22 Thln. Zinn. Es ist gelblich-grau, schmilzt leicht, zu einer dünnen Flüssigkeit; es ist feinkörnig, hart, spröde und sehr klingend. Die chinesischen Gongs und Tamtams werden bei hoher Temperatur gegossen und dann rasch mit dem Hammer bearbeitet, wodurch die Masse sehr dicht wird.

Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger der oben beschriebenen Legirungen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Cu	91,74	67	73,94	82	84,25	87,89	84,53
Sn	8,26	33	21,67	17	15,64	10,58	6,82
Pb	—	—	1,19	—	—	—	8,65
Fe	—	—	0,17	1	Spur	0,27	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	2,11	Spur	—	—	—

	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Cu	85,9	70,30	89,43	89,78	88,77	89,34	84,20
Sn	14,1	24,50	8,17	6,16	9,25	7,50	3,55
Pb	—	5,20	1,05	1,33	0,71	1,21	0,75
Fe	—	—	0,34	—	—	0,18	—
Zn	—	—	—	2,35	1,28	1,63	11,50
Ni	—	—	0,19	0,27	—	0,08	—

1. Englisches Kanonenmetall.
2. Grosser Spiegel in Rosse's Teleskop.
3. Glocke von 1670, im Darmstädter Glockenspiel.
4. Chinesisches Gong.
5. Aegyptische Münze von Ptolomaeus IX.
6. Attische Münze.
7. Römische Münze von Justinian.
8. Gallisches Beil.
9. Keltische Pfeilspitze.
10. Statuenbronze vom 16. Jahrhundert, Augsburg.
11. Germanicus. Berlin, 1824.
12. Thorwaldsen's Schäfer, Berlin, 1825.
13. Bacchus in Berlin, 1830.
14. Lessing in Braunschweig.

In einem Täfelchen aus Chaldäa fand Berthelot nur Zinn und Kupfer; er glaubte, dass zur Darstellung dieser Bronze die in Persien vorkommenden Zinnerze benutzt wurden [1]).

Zur Vermeidung von Ausscheidungen, besonders aber von Oxydationen der Bestandtheile beim wiederholten Umschmelzen von Kupferzinnlegirungen, hat man Zusätze leicht oxydirbarer, sowohl nichtmetallischer als metallischer Elemente gemacht und sehr günstige Resultate erhalten.

Phosphorbronze. Ein Zusatz von Phosphor zur Bronze macht dieselbe viel härter, elastischer und fester; man erhält die Phosphorbronze durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Phosphorzinn und setzt auch zuweilen Blei zu; sie enthält 0,25 bis 2,5 Proc. Phosphor und 5 bis 15 Proc. Zinn und wird vielfach verwendet, namentlich die mit 7 bis 8 Proc. Zinn zu Maschinentheilen, wo es auf Härte und

[1]) Compt. rend. 104, 255.

Festigkeit ankommt; die mit mehr Zinn wird für Glocken verwendet. Auch Mangan, Silicium, Magnesium können in ähnlichem Sinne wirken und werden hier und da verwendet.

H. Bailey (Chem. News 1892, p. 65) erhielt eine Legirung von Zinn mit Natrium, entsprechend der Zusammensetzung Na_2Sn, durch Erhitzen beider Metalle in einem mit lutirtem Deckel versehenen Tiegel. Man erhitzt, bis der Ueberschuss an Natrium verschwunden ist. Unter Wasser sinkt die Legirung unter und zersetzt dasselbe.

(316) Zinnamalgam. Zinn vereinigt sich leicht mit Quecksilber unter Temperaturerniedrigung; schneller bildet sich das Amalgam, wenn man Quecksilber in geschmolzenes Zinn giesst. Je nach der Menge des Quecksilbers erhält man eine flüssige, körnigbreiige oder krystallinische Masse. Bringt man Quecksilber als negativen Pol in eine Lösung des Dichlorids, so erhält man schöne Krystalle eines Amalgams, welches 44 bis 51 Proc. Zinn enthält (Joule). Zinnamalgam wird zur Belegung der Spiegel benutzt; zu diesem Zwecke breitet man Zinnfolie, die gewöhnlich 1 bis 2 Proc. Kupfer und etwas Blei enthält, auf einer vollkommen ebenen und horizontalen Steinplatte aus und reibt sie mit Quecksilber durch einen Filzbausch ein, dann giesst man eine etwa 2 bis 3 mm dicke Schichte von Quecksilber darauf und schiebt die gut gereinigte Glastafel darüber, wodurch etwaige auf dem Quecksilber schwimmende Verunreinigungen entfernt werden und die Bildung von Luftblasen vermieden wird. Die Tafel wird dann allmälig beschwert, um das überschüssige Quecksilber zu entfernen und dann auf die Kante gestellt, wobei das nicht anhaftende flüssige Amalgam abfliesst.

Wann zuerst Spiegelglas auf diese Weise dargestellt wurde, ist unbekannt, da im Mittelalter die Glasindustrie sich in den Schleier des Geheimnisses hüllte; wir wissen nur, dass vor der Anwendung des Amalgams Blei oder Zinn zur Belegung diente und solche Spiegel im 13. Jahrhundert in allgemeinen Gebrauch kamen. Dieselben waren gewölbt und wurden, wie Beckmann in seinen „Beyträgen zur Geschichte der Erfindungen“ angiebt, aus grossen Glaskugeln angefertigt, in welche man, so lange sie noch heiss waren, Harz und ein Gemisch von Blei und Spiessglas gab und die geschmolzene Masse umschwenkte, bis sie als dünne Schichte erstarrte. Die Kugel wurde dann in Stücke zerschnitten; solche Spiegel wurden häufig als Schmuckstücke getragen. Hartmann von der Aue spricht von einem Schild: „ûzen ein liehtez spiegelglas: vil verre glaste der schîn“, und Wolfram von Eschenbach sagt im Parzival: „Zin anderhalp ame glase gelîchtet“, d. h. Zinn auf der anderen Seite des Glases glatt aufgelegt. Dante erwähnt Spiegel mehrfach, wie im Paradies (II, 89/90):

„So wirft das Glas, auf seiner hintern Seite
Mit Blei belegt, zurück dein Bildniss dir.“

Im Buche der Natur von Conrad von Nugenberg, welches er 1349 bis 1350 schrieb, sagt er: „Man verzint auch diu spiegelglas und tempert sie mit zin" und weiter: „Wir sehen daz die spiegelklaer die spiegelglas hinten bedeckent mit plei und mit pech" [1]).

Schon 1373 existirte in Nürnberg die Zunft der Glasspiegler; dieselben, sowie die Franzosen, lieferten ihr Product auf den Markt nach Venedig, wo dann gegen 1500 sich in Murano die Fabrikation des Spiegelglases weiter entwickelte und ausbildete [2]). Die Anwendung von Amalgam zur Belegung von Spiegelkugeln wird zuerst von Kunkel erwähnt, welcher ein solches aus 2 Thln. Quecksilber, 1 Thl. Marcasit (Wismuth), $^1/_2$ Thl. Zinn und $^1/_2$ Thl. Blei empfahl.

Zinn und Sauerstoff.

(317) Die leichte Verkalkung des Zinns war schon früh bekannt; Pelletier zeigte zuerst 1792, dass Zinn sich in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigt, und man so zwei Reihen von Salzen erhalten kann; diese Untersuchung wurde von Proust weiter ausgeführt, doch herrschte noch längere Zeit Ungewissheit über die Anzahl der Oxydationsstufen dieses Metalles; Berzelius nahm 1812 drei an, nämlich SnO, Sn_2O_3 und SnO_2, hauptsächlich weil das durch Oxydation des Metalles mit Salzsäure erhaltene höchste Oxyd sich chemisch ganz verschieden verhält von dem, welches durch Alkalien aus Salzlösungen niedergeschlagen wird. Die weiteren Arbeiten von Davy, Gay-Lussac und Berzelius selbst zeigten jedoch, dass nur zwei Oxyde, das erste und das letzte der angeführten, existiren. Spring (Soc. chim. de Paris 1889) will eine weitere Sauerstoffverbindung des Zinns von der Zusammensetzung $2SnO_3 . H_2O$ erhalten haben und zwar durch Behandlung von Stannochlorid mit einem Ueberschuss von reinem Baryumdioxyd. Die entstehende colloide Verbindung kann durch Dialyse von Chlorbaryum befreit werden.

Das Zinnmonoxyd ist eine Base, das Dioxyd zugleich ein basisches und säurebildendes Oxyd; man unterscheidet ihre Verbindungen als Stannoverbindungen und Stanniverbindungen.

Stannoverbindungen.

(318) Zinnmonoxyd, SnO. Dieses Oxyd, früher Zinnoxydul genannt, kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Fällt man Zinndichlorid mit Kaliumcarbonat, so erhält man einen weissen Niederschlag von $Sn_2O(OH)_2$, welcher an der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt. Wäscht man den Niederschlag bei Luftabschluss, so verliert er Wasser und färbt sich braun, und erwärmt man ihn in einem Strome von Kohlendioxyd, so verwandelt er sich in ein schwarzes Pulver von Monoxyd,

[1]) Schönlank, Neue Zeit, 5, 145. — [2]) Siehe Schönlank, loc. cit.



welches man auch erhält, wenn man Stannooxalat bei Luftabschluss erhitzt, oder das reine Dichlorid mit krystallisirter Soda mischt, die Masse erhitzt, bis sie schwarz geworden ist und dann auswäscht. Kocht man den weissen Niederschlag von $Sn_2O(OH)_2$ mit etwas Kalilauge, so erhält man das wasserfreie Oxyd als krystallinisches Pulver, das aus Würfeln mit Dodekaëderflächen besteht. In rothen, schweren, harten Krystallkörnern erhält man es, wenn man gut ausgewaschenes, gewässertes Oxyd mit einer beinahe damit gesättigten Lösung in Essigsäure bei 56° digerirt. Es entzündet sich leicht beim Erhitzen an der Luft und färbt sich im Sonnenlichte schwarz.

Die Stannosalze, welche durch Auflösung von Zinn in Säuren entstehen, schmecken unangenehm metallisch, röthen Lackmus, nehmen sehr leicht Sauerstoff auf und sind daher kräftige Reductionsmittel.

(319) Zinndichlorid oder Stannochlorid, $SnCl_2$, wird im Grossen durch Auflösen von Zinn in heisser Salzsäure dargestellt; beim Eindampfen und Erkalten scheidet sich Zinnsalz, $SnCl_2 + 2H_2O$, in wasserhellen, monoklinen Prismen ab, welche, gegen 40° erwärmt, in ihrem Krystallwasser schmelzen, und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Sie haben das specif. Gew. 2,71 und lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 0,37 Thln. Wasser. Beim stärkeren Erhitzen zersetzen sie sich theilweise unter Entwickelung von Salzsäure; über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, verlieren sie nur Krystallwasser. Das wasserfreie Salz, das man auch beim Erhitzen von Zinn im Salzsäuregas oder mit Quecksilberchlorid erhält, ist eine fettglänzende, durchscheinende Masse mit muscheligem Bruch, welche bei 249,3° zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt und nach Bilz und V. Meyer bei 606° siedet. Nach früheren Beobachtungen soll das specifische Gewicht seines Dampfes bei niedriger Temperatur der Formel Sn_2Cl_4, und bei höherer der Formel $SnCl_2$ entsprechen. Wie aber Biltz und Meyer fanden, ist dasselbe stets kleiner, als die Formel Sn_2Cl_4 verlangt; mit Steigerung der Temperatur nimmt es allmälig ab, bis es constant wird und dann der halben Formel entspricht[1]).

Das krystallisirte Salz löst sich in wenig Wasser unter Temperaturerniedrigung zu einer klaren Flüssigkeit, welche, mit viel Wasser verdünnt, sich trübt, indem sich das basische Chlorid, $2Sn(OH)Cl + H_2O$, ausscheidet, das sich auf Zusatz von Säuren wieder löst. Derselbe Niederschlag entsteht auch, wenn die klare Lösung mit Luft in Berührung kommt:

$$3SnCl_2 + H_2O + O = SnCl_4 + 2Sn<^{Cl}_{OH}.$$

Stannochlorid ist auch leicht in Alkohol löslich und bildet krystallisirte Doppelsalze mit den Chloriden der Alkalimetalle. Stanno-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 22.

chlorid und auch das Bromid bilden zwei Reihen von Doppelsalzen, die eine enthält 1 Mol. Alkalichlorid, die andere 2 Mol. desselben:

$KSnCl_3 . H_2O$	$K_2SnCl_4 . H_2O$
$K_2SnCl_4 . 2H_2O$	$NH_4SnCl_3 . H_2O$
$(NH_4)_2SnCl_4 . 2H_2O$	$K_2SnBr_4 . 2H_2O$
$KSnBr_3H_2O$	$NH_4SnBr_3 . H_2O$ [1]).

Zinndibromid oder Stannobromid, $SnBr_2$, entsteht durch Erhitzen von Zinn mit Bromwasserstoff oder Mercuribromid als schwach gelbliche, durchscheinende Masse, welche bei 215,5° schmilzt. Löst man Zinn in heisser, concentrirter Bromwasserstoffsäure auf, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln oder dünne Prismen von $SnBr_2 + H_2O$ ab [2]).

Zinndijodid oder Stannojodid, SnJ_2, erhält man am besten, indem man zu einer warmen concentrirten Lösung des Chlorids einen kleinen Ueberschuss von Kaliumjodid setzt. Es krystallisirt in gelbrothen Nadeln, löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in warmen Lösungen der Chloride und Jodide der Alkalimetalle und in verdünnter Salzsäure. Es schmilzt bei 316°, erstarrt krystallinisch und ist bei hoher Temperatur flüchtig; destillirt man es bei Luftabschluss, so verwandelt es sich in eine rothe, krystallinische Masse, welche ein scharlachrothes Pulver giebt.

Zinndifluorid oder Stannofluorid, SnF_2, wird durch Auflösen des gewässerten Monoxyds in Flusssäure erhalten; beim Abdampfen unter Luftabschluss scheidet es sich in kleinen, weissen, monoklinen Tafeln aus. Wie das Chlorid, so verbinden sich auch das Bromid, Jodid und Fluorid mit den entsprechenden Haloidsalzen der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle zu Doppelsalzen.

Stannosulfat, $SnSO_4$, bildet sich durch Auflösen des Metalles oder Hydroxyds in verdünnter Schwefelsäure; beim Verdunsten im Vacuum erhält man mikroskopische Krystallkörner, welche in heissem Wasser nur wenig mehr löslich sind als in kaltem; die Lösung scheidet bald ein basisches Salz ab.

Stannonitrat, $Sn(NO_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf das Metall, wobei sich zugleich Ammoniumnitrat bildet:

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Die Lösung trübt sich rasch an der Luft. Dass man das Nitrat in Krystallen erhalten kann, zeigte R. Weber, welcher zu seiner näheren Untersuchung durch die Beobachtung veranlasst wurde, dass beim Mischen und Verdichten des angefeuchteten Schiesspulversatzes, welches mit sehr schweren Walzen geschieht, oft Entzündung eintritt. Er fand,

---

[1]) Richardson, Amer. Chem. Journ. 1892, 14, 89. — [2]) Raýman und Preis, Ann. Chem. Pharm. 223, 323.

dass das mit dem Pulversatze in Berührung kommende Zinnbleiloth der an den Walzen angebrachten Abstreichemesser stark angegriffen und manchmal ganz verschwunden war, und die in den Fugen enthaltene Masse sich beim Herausschaben unter Sprühen entzündete. Da nun Bleisalze beständiger sind als Zinnsalze, so lag die Vermuthung nahe, es habe sich ein Zinnnitrat gebildet.

Er löste zunächst reines, wasserhaltiges, braunes Stannoxyd in kalter Salpetersäure vom specif. Gew. 1,20 und kühlte die Lösung auf 20°, wobei sich Blättchen von der Form des Kaliumchlorats und der Formel $Sn(NO_3)_2 + 2H_2O$ abschieden, welche sehr zerfliesslich sind. Fügt man vorsichtig Sodalösung zu, so bildet sich ein aus mikroskopischen Krystallen bestehender, schneeweisser Niederschlag von basischem Stannonitrat, $NO_3SnOSnNO_3$, das sich in warmem Wasser schwer löst und beim Erkalten in kleinen, rechtwinkeligen Prismen ausscheidet. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf, lässt sich aber im Vacuum ohne Zersetzung trocknen. Beim Erhitzen explodirt es unter Feuererscheinung und heftigem Knall. Derselbe entsteht auch, wenn man mit verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Zinn einwirkt, oder statt der Säure Kupfernitrat anwendet.

Nimmt man letzteres im Ueberschuss, so bildet sich das normale Stannonitrat, woraus sich die von Higgins schon vor vielen Jahren gemachte Beobachtung erklärt, dass, wenn man Kupfernitrat mit Stanniol umwickelt, eine heftige Reaction eintritt und letzteres unter Funkensprühen verbrennt.

Die Bildung des basischen Nitrats beim Mischen des Pulversatzes findet in folgender Weise statt. Zunächst wirkt der Schwefel auf das Kupfer der aus Bronze bestehenden Abstreichmesser; das gebildete Kupfersulfid oxydirt sich zu Sulfat, welches sich mit dem Salpeter zu Kupfernitrat umsetzt, und dieses greift dann das Zinn der Lothstellen an, weshalb man bei den Läuferwerken kein Zinnbleiloth in Verbindung mit Kupfer oder Bronze anwenden darf[1]).

Stanniverbindungen.

(320) Zinndioxyd oder Stannioxyd, SnO_2, kommt, wie schon erwähnt wurde, als Zinnstein in tetragonalen, diamantglänzenden Krystallen vor, Fig. 139 (a. f. S.), welche selten farblos, sondern meistens durch Oxyde des Mangans und Eisens braun bis schwarz gefärbt sind. Er findet sich auch als Holzzinn in abgerundeten, strahlig-faserigen Massen.

Erhitzt man Zinn bis zum Siedepunkte an der Luft, so verbrennt es mit leuchtender, weisser Flamme zu Dioxyd (*Flores Jovis*); schmilzt man es bei Luftzutritt, so überzieht es sich mit einer grauen Haut,

---

1) Journ. prakt. Chem. [2] 26, 121.



welche dann in ein graues Pulver übergeht, welches Zinnasche genannt wird und ein Gemisch von fein vertheiltem Metall mit dem Oxyd ist; bei längerem Glühen geht es vollständig in Oxyd über. Zinndioxyd erhält man auch, wenn man Zinn mit Salpetersäure behandelt, welche es heftig oxydirt; das erhaltene wasserhaltige, weisse Pulver wird nach dem Auswaschen geglüht. Fällt man eine Lösung von Stannichlorid mit Ammoniak, so erhält man ebenfalls einen wasserhaltigen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich nur schwierig auswaschen lässt; löst man ihn aber in möglichst wenig Salzsäure und erhitzt ihn mit einer concentrirten Lösung von Glaubersalz, so entsteht eine dichte Fällung, welche, wie oben behandelt, reines Dioxyd hinterlässt. Es ist ein amorphes, weisses oder strohgelbes, in Wasser ganz unlösliches Pulver, welches das specif. Gew. 6,71 hat und beim Erhitzen vorübergehend pomeranzengelb und dann braun wird. Glüht man es in einem Chlorwasserstoffstrome, so erhält man es in Kryställchen von der Form des Zinnsteins, welche das specif. Gew. 6,72 haben [1]). Erhitzt man es dagegen heftig mit Soda, so krystallisirt es in hexagonalen Blättchen [2]). Es ist äusserst strengflüssig, nicht flüchtig, wird auch von concentrirten Säuren nicht angegriffen, ausser von Schwefelsäure, mit welcher es eine syrupartige Flüssigkeit bildet, aus der Wasser wieder alles Oxyd ausscheidet.

Fig. 139.

Stannihydroxyd. Man kennt zwei Stannihydroxyde, welche sich durch ihre chemischen Eigenschaften scharf von einander unterscheiden; da beide mit den Alkalien Salze bilden, so unterscheidet man sie als Orthozinnsäure (Zinnsäure) und Metazinnsäure. Obwohl diese beiden Säuren sich chemisch verschieden verhalten, so können, nach neueren Untersuchungen von Lorenz [3]), beide Modificationen, je nach Art der Trocknung, einen Wassergehalt aufweisen, welcher den Formeln $Sn(OH)_4$ und $SnO(OH)_2$ entspricht. Beide Säuren können also in jedem Hydratationsgrade existiren. Ueber concentrirte Schwefelsäure, sowie bei höherer Temperatur verlieren beide Modificationen gleichmässig Wasser und gehen in SnO_2 über. Es existiren bekanntlich auch zwei, in ihrem chemischen Verhalten von einander abweichende Kieselsäuren, die Ortho- und Metakieselsäure. Die Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten sind aber durch ihren Hydratationsgrad bedingt, was in ihren Structurformeln Ausdruck findet:

$$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\!>Si<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \qquad O = Si<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Orthokieselsäure — Metakieselsäure [4]).

[1]) Deville, Compt. rend. 53, 161. — [2]) Lévy und Bourgeois, Compt. rend. 94, 1365. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 9, 369 bis 381. 1. Mitth. — [4]) Vergl. Bd. I, S. 809.

Da die beiden Zinnsäuren in jedem Hydratationsgrade existiren können, so rechtfertigt das Verhalten derselben nicht zur Aufstellung analoger Structurformeln:

$$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\!>\!Sn\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \qquad O = Sn\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Orthozinnsäure Metazinnsäure.

L. Vignon (Compt. rend. 1889, **108**, 1049) kommt auf Grund thermochemischer Untersuchungen zu dem Schluss, dass eine ganze Reihe von Zinnsäuren existiren, deren erstes Glied die lösliche Säure und deren letztes Glied das Zinndioxyd bildet. Diese Säuren sollen durch successive Condensation, molekulare Verschiebungen, welche mit einer allmäligen Abnahme in der Intensität der Säureformation verbunden sind, entstehen. Es wären also folgende Reihen von Säuren existenzfähig:

$$H_2SnO_3,\ H_2Sn_2O_5.OH \quad \ldots\ldots \quad H_2SnO_{2n+1}(H_2O)_{n-1}.$$

Orthozinnsäure und die Stannate.

(321) Zinnsäure erhält man als weissen, wasserhaltigen Niederschlag, wenn man Calciumcarbonat nicht im Ueberschuss zu einer Lösung von Stannichlorid setzt oder ein zinnsaures Salz vorsichtig mit einer Säure fällt. Die gut ausgewaschene Verbindung ist etwas in Wasser löslich und röthet blaues Lackmus. Ueber Schwefelsäure oder im Vacuum getrocknet, entspricht die Zusammensetzung der Formel H_2SnO_3; beim Erhitzen entweicht allmälig Wasser und Zinndioxyd bleibt zurück. Fällt man Zinntetrachlorid mit Ammoniak, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, welcher zu einer glasartigen Masse von Zinnsäure eintrocknet. Zinnsäure löst sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und den Alkalien.

Lösliche Zinnsäure erhielt Graham[1]) durch Dialyse eines Gemisches von Zinntetrachlorid und Alkali, oder eines von Natriumstannat und Salzsäure; die Gallerte, welche sich zuerst bildet, verflüssigt sich allmälig; die Flüssigkeit geht beim Erhitzen in lösliche Metazinnsäure über. Geringe Spuren von Salzsäure oder Salzen bringen beide Lösungen zum Gerinnen.

Nur die zinnsauren Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; die anderen werden durch Wechselzersetzung als Niederschläge erhalten.

Kaliumstannat, K_2SnO_3, erhält man durch Zusammenschmelzen des Dioxyds mit Kali oder Auflösen des Hydroxyds in Kalilauge. Die Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure farblose, glänzende, monokline Säulen von der Formel $K_2SnO_3 + 3H_2O$ (Marignac), welche alkalisch schmecken und leicht in Wasser löslich sind. Bringt man Kupfer in die Lösung, so wird es verzinnt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 1.

Nach A. Ditte [1]) wird die Auflösung von Kaliumstannat in Wasser durch Einleiten von Kohlendioxyd, unter Abscheidung von Zinnsäurehydrat, in gelatinöser, leicht löslicher Form zersetzt.

Leitet man Kohlendioxyd in eine Kaliumstannatlösung, welche Kaliumcarbonat enthält, so entsteht ein nicht gelatinöser, sich leicht absetzender Niederschlag von Zinnsäurehydrat.

Natriumstannat, Na_2SnO_3, wird im Grossen dargestellt und in der Kattundruckerei und Färberei unter dem Namen „Präparirsalz" verwendet. Man gewinnt es entweder, indem man gepulverten und durch Schlämmen möglichst gereinigten Zinnstein mit Aetznatron schmilzt, die Masse in Wasser löst, um das nicht angegriffene Erz zu entfernen, und eindampft, oder man erhitzt Zinn mit Soda und Chilisalpeter. Durch Abdampfen der Lösung erhält man hexagonale Krystalle von der Formel $Na_2SnO_3 + 3H_2O$, welche in kaltem Wasser leichter löslich sind, als in heissem. Eine mässig concentrirte Lösung des reinen, besonders kein Aetznatron enthaltenden Salzes scheidet schöne Prismen von der Formel $Na_2SnO_3 + 10H_2O$ aus, welche an der Luft verwittern.

Metazinnsäure und die Metastannate.

(322) Boyle bemerkte 1670 in seinem „Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum", dass die Salpetersäure Zinn mehr zerfresse als auflöse; und schon 1663 hatte er angegeben, dass die Auflösung des Zinns leicht gallertartig werde. Kunkel, welcher ebenfalls die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn studirte, erwähnt in seinem „Laboratorium chymicum", dass man Zinn nur auflösen könne, wenn man es in kleinen Mengen zu den Säuren gebe, und alle Erwärmung vermeiden müsse, da sich in der Wärme weisser Zinnkalk niederschlage.

Diese Erscheinungen beruhen darauf, dass sich das Metall in schwacher Salpetersäure in der Kälte, je nach der Concentration, zu Stannonitrat oder Stanninitrat löst und letzteres Salz sich leicht unter Abscheidung von gallertartiger Zinnsäure zersetzt; stärkere Salpetersäure dagegen Zinn heftig unter Erwärmen zu Metazinnsäure oxydirt, welche ein weisses Pulver ist, das Lackmus röthet und lufttrocken etwa 20 Proc. Wasser enthält, das beim Erhitzen oder Trocknen im Vacuum allmälig entweicht, ohne dass sich, wie es scheint, definitive Hydrate bilden. Nach Weber hat das über Schwefelsäure getrocknete die Formel H_2SnO_3 [2]).

Da aber die Salze der Metazinnsäure alle eine sehr complicirte Formel haben, so nimmt man gewöhnlich an, dass der Säure die Zusammensetzung $H_{10}Sn_5O_{15}$ zukomme. Weber jedoch betrachtet die Zinnsäure und die Metazinnsäure als gleich zusammengesetzt.

[1]) Ann. Chim. Phys. 30, 282 bis 285. — [2]) Pogg. Ann. 122, 358.



Metazinnsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Zinnsäure dadurch, dass sie in Salpetersäure vollständig unlöslich ist; in Schwefelsäure quillt sie auf, durch Waschen mit Wasser wird aber diese Säure wieder vollständig der Verbindung entzogen. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, verbindet sie sich damit zu salzsaurer Metazinnsäure, welche in Wasser, aber nicht in Salzsäure löslich ist und deren selbst sehr verdünnte Lösung beim Kochen gerinnt. Orthozinnsäure ist in Natronlauge leicht löslich, während die Metazinnsäure nur in frisch bereitetem Zustande in derselben löslich ist. Fügt man zu der erhaltenen Lösung einen Ueberschuss von Natronlauge, so erfolgt wiederum Ausscheidung der Metazinnsäure, ein Verhalten, welches die Orthozinnsäure nicht zeigt.

Die Salze der Metazinnsäure entstehen durch Einwirkung der Alkalien auf Metazinnsäure oder deren Verbindung mit Salzsäure. Sie krystallisiren schlecht oder nicht, und nur die des Natriums sind besser untersucht.

Natriummetastannat, $Na_2Sn_5O_{11} + 4H_2O$ oder $H_8Na_2Sn_5O_{15}$, ist ein schwer lösliches, körnig-krystallinisches Pulver, das man durch Einwirkung von kalter Natronlauge auf Metazinnsäure erhält. Fällt man die salzsaure Lösung der Metazinnsäure mit Natronlauge, so erhält man harte, gummiartige Körner von $Na_2Sn_8O_{19} + 8H_2O$. Die Existenz dieses Salzes, sowie einiger anderer machen es sehr unwahrscheinlich, dass der freien Säure die Formel $H_{10}Sn_5O_{15}$ zukommt.

Stannisalze.

(323) Zinntetrachlorid oder Stannichlorid, $SnCl_4$, wurde von Libavius zuerst 1605 erwähnt, und durch Destillation von Zinn oder dessen Amalgam mit Sublimat gewonnen; von ihm wurde es *„spiritus argenti vivi sublimati“*, später aber gewöhnlich *„Spiritus fumans Libavii“* genannt.

Um die Verbindung darzustellen, verfährt man wie Libavius, oder man leitet trockenes Chlor über Stanniol oder geschmolzenes Zinn. Bei raschem Chlorstrome zeigt sich, wenn die Gasleitungsröhre in das flüssige Metall taucht, eine prachtvolle Feuererscheinung.

R. Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 44) machte die Beobachtung, dass die Einwirkung von Chlor auf granulirtes Zinn schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wenn Chlor, Zinntetrachloriddampf und Zinn gleichzeitig auf einander reagiren können. Zweckmässig verwendet man ein einseitig zugeschmolzenes Rohr (Fig. 140 a. f. S.) von 5 bis 6 cm Weite und 75 bis 100 cm Länge. In dem doppelt durchbohrten Korkstopfen ist einerseits ein Rückflusskühler und andererseits ein Gasentbindungsrohr befestigt, welches in *A* bis nahe an den Boden

eintaucht. *A* wird bis zu dem Punkte *a* mit Zinngranalien beschickt und so viel Zinntetrachlorid hinzugefügt, bis das in *A* befindliche Rohr abgesperrt ist (*b*). Leitet man nun Chlorgas ein, so verschwindet dasselbe so vollständig, dass das Gas im Rohre *A* nicht wahrnehmbar ist. Der Chlorstrom wird derartig regulirt, dass das in *A* angesammelte Zinntetrachlorid nicht zu heftig siedet. Wird in Folge Ansammlung grösserer Mengen von Chlorid der Gegendruck der Flüssigkeit zu gross, so zieht man das Gasentbindungsrohr bei *c* mehr nach oben. Das erhaltene Product wird aus dem Rohre entfernt und durch Destillation gereinigt.

Fig. 140.



Es ist im reinen Zustande eine farblose, dünne, rauchende Flüssigkeit, welche noch nicht bei — 29° erstarrt und bei 15° das specif. Gew. 2,234 hat. Zinntetrachlorid siedet bei 113,9°[1]) und bildet einen farblosen Dampf vom specif. Gew. 9,1997 (Dumas). Es löst in der Siedhitze rhombischen Schwefel, farblosen Phosphor und Jod, mischt sich in allen Verhältnissen mit Brom und Schwefelkohlenstoff und mit Terpentinöl unter so starker Erhitzung, dass Entzündung eintreten kann.

Seine Eigenschaft, an der Luft zu rauchen, beruht darauf, dass es sich mit dem Wasserdampfe derselben vereinigt; Demachy hat schon 1770 beobachtet, dass es mit wenig Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarrt; je nach der Menge desselben bilden sich verschiedene Hydrate, welche alle in Wasser löslich sind.

$SnCl_4 + 3H_2O$ entsteht durch Einwirkung von feuchter Luft auf das Chlorid oder wenn man seine wässerige Lösung eindampft. Es krystallisirt in monoklinen Nadeln, welche bei 80° schmelzen und wieder zu einer krystallinischen Masse erstarren.

$SnCl_4 + 5H_2O$ erhält man durch Zusatz einer genügenden Menge Wasser oder durch gelindes Abdampfen der wässerigen Lösung; es bildet undurchsichtige, spitze, monokline Prismen, schmilzt beim gelinden Erhitzen und erstarrt krystallinisch.

$SnCl_4 + 8H_2O$ scheidet sich in der Kälte aus verdünnten Lösungen in grossen, wasserhellen, monoklinen Krystallen ab[2]).

---

[1]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. 37, 331. — [2]) Ueber die Hydrate des Zinntetrachlorids vergleiche Meyerhoffer: Bull. Soc. chim. de Paris 6, 85.

Die wässerige, verdünnte Lösung des Zinnchlorids giebt beim Kochen eine Lösung von Zinnsäure; in sehr verdünnten Lösungen entsteht dieser Niederschlag allmälig von selbst.

Zinntetrachlorid dient als Beize in der Färberei; die Entdeckung, dass man mit seiner Hülfe aus Cochenille ein prachtvolles Scharlach darstellen kann, soll Drebbel 1630 in Holland gemacht haben. Früher bereitete sich der Färber selbst seine „Zinncomposition“ durch Auflösen von Zinn und Salmiak oder Kochsalz in Salpetersäure oder von Zinn in Königswasser; jetzt wendet man gewöhnlich das im Handel vorkommende fünffach gewässerte Salz an.

Das wasserfreie Chlorid verbindet sich mit Ammoniak zu einer festen Masse von $SnCl_4(NH_3)_2$, welche sich sublimiren lässt, sich in Wasser ohne Zersetzung löst und daraus wieder über Schwefelsäure krystallisirt. Lässt man aber die Lösung einige Tage stehen, oder erwärmt sie, so scheidet sich Stannihydroxyd als Gallerte ab.

Zinntetrachlorid vereinigt sich mit vielen Chloriden zu krystallisirten Verbindungen, wie $SnCl_4 + 2SCl_4$, welche durch Einwirkung von Chlor auf Zinnsulfid entsteht und grosse, gelbe Krystalle bildet, die bei der Sommertemperatur schmelzen, welche sich schon bei 30° verflüchtigen. Bei 40° zersetzt sich die Verbindung unter Chlorentwickelung [1]).

Leitet man trockene salpetrige Dämpfe in $SnCl_4$ ein, so entsteht $SnCl_4 + N_2O_3$ als gelbe, amorphe Masse; sublimirt man sie oder leitet den trockenen Dampf von Königswasser in das Chlorid, so entsteht $SnCl_4 + 2NOCl$, das gelbe, diamantglänzende Octaëder bildet.

Mit Phosphorpentachlorid bildet das Tetrachlorid die Verbindung $SnCl_4 + PCl_5$, welche in glänzenden, farblosen Krystallen sublimirt, aber selbst in verschlossenen Gefässen zu einem amorphen Pulver zerfällt. Es riecht eigenthümlich, höchst durchdringend und raucht stark an der Luft.

$SnCl_4 + POCl_3$ bildet Krystalle, die bei 58° schmelzen und bei 80° ohne Zersetzung destilliren; an der Luft raucht der Körper stark und wird von Wasser rasch zersetzt [2]).

Stannichlorwasserstoff, $H_2SnCl_6 + 6H_2O$, entsteht, wenn man Chlorwasserstoff über fünffach gewässertes Stannichlorid leitet [3]), oder einfacher, wenn man 100 Thle. Stannichlorid mit 62 Thln. Salzsäure von 33 Proc. mischt und die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff sättigt [4]). Beim Abkühlen erstarrt sie zu einer grossblätterigen Krystallmasse, welche bei 19° schmilzt, an der Luft raucht und zerfliesst.

Ammoniumstannichlorid, $(NH_4)_2SnCl_6$, fällt beim Verdampfen concentrirter Lösungen von Stannichlorid und Salmiak als

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. 42, 517. — [2]) Casselmann, Ann. Chem. Pharm. 83, 257. — [3]) Engel, Compt. rend. 103, 213. — [4]) Seubert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 793.



weisses Pulver nieder und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in kleinen, regelmässigen, luftbeständigen Octaëdern. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 Thln. Wasser; seine concentrirte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden, aus der verdünnten aber scheidet sich Zinnhydroxyd ab. Es findet unter dem Namen „Pinksalz" in der Färberei Verwendung, wird aber meist durch das krystallisirte Stannichlorid ersetzt.

Die anderen Chloride der Alkalimetalle bilden ebenfalls krystallisirte Stannichloride.

(324) Zinntetrabromid, $SnBr_4$. Zinn und Brom vereinigen sich unter Feuererscheinung; die Reaction wird gemässigt, wenn man das Metall allmälig in ein Gemisch von Brom und Schwefelkohlenstoff einträgt, oder wenn man Brom tropfenweise zu geschmolzenem Zinn fügt, wobei es mit schwacher, violetter Flamme verbrennt.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Bromids sind diese Reactionen indess nicht geeignet. Hierzu ist das von R. Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1895, S. 365 bis 368) beobachtete Verhalten des Broms auf Zinn bei gewöhnlicher Temperatur besonders gut verwerthbar. Nach Lorenz operirt man wie folgt. In einen Destillirkolben von etwa 500 ccm Inhalt bringt man das Zinn in 2 bis 3 cm langen, massiven Stücken, verschliesst den Kolben mit einem durchbohrten Kork und führt durch die Bohrung einen in eine Capillarenspitze ausgezogenen Scheidetrichter. Es ist zweckmässig, einen Destillirkolben zu wählen, dessen Destillirrohr tief unten am Halse angeschmolzen ist, damit unter dem Korke eine todte Luftschicht entsteht. Wenn der Kolben mit Zinn und Brom beschickt ist, so ist es zweckmässig, das Destillirrohr mit einem Trockenapparate zu versehen. Lässt man nun aus dem Scheidetrichter das Brom tropfenweise einfliessen, so tritt eine heftige Reaction, oft unter Feuererscheinung, auf. Der Zufluss des Broms muss derart regulirt werden, dass der Inhalt des Kolbens nicht zu warm wird. Ist fast die ganze Menge des Zinns in Tetrabromid übergeführt, so ersetzt man den Scheidetrichter durch ein Thermometer und erhitzt, bei aufsteigender Lage des Kolbens, zum Sieden, bis das freie Brom entfernt und der Siedepunkt des Tetrabromids (203°) eingetreten ist. Man neigt nun den Kolben und destillirt das Product über. Wenn man das Präparat länger aufbewahren will, so ist es zweckmässig, die noch flüssige Verbindung in eine Flasche zu giessen und erstarren zu lassen.

Es bildet eine weisse, perlmutterglänzende Masse, welche bei 33° schmilzt und bei 203° siedet, aber in verschlossenen Gefässen an der dem Lichte abgewandten Seite allmälig in stark glänzenden, flächenreichen Krystallen sublimirt. Das specifische Gewicht des flüssigen Bromids ist 3,349 bei 35°, und das des Dampfes 7,92 [1]. Es zerfliesst

[1]) Carnelley und O'Shea, Journ. Chem. Soc. 1878, p. 55.



an feuchter Luft; lässt man die Lösung über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich stark glänzende, an der Luft rauchende Krystalle von $SnBr_4 + 4H_2O$ ab (Rayman und Preis). Leteur (Compt. rend. **113**, 540) stellte Bromostannate dar durch Vermischen von concentrirten Lösungen von Metallbromiden mit einer concentrirten Lösung von Zinntetrabromid. Derselbe erhielt folgende krystallisirbare Doppelsalze: $SnBr_4 . 2NH_4Br$; $SnBr_4 . 2NaBr . 6H_2O$; $SnBr_4 . 2SiBr . 6H_2O$; $SnBr_4 . MgBr_2 . 10H_2O$.

Stannibromwasserstoff, $H_2SnBr_6 + 8H_2O$, scheidet sich in zerfliesslichen Nadeln aus, wenn man Bromwasserstoff in eine concentrirte Stannibromidlösung leitet. Rayman und Preis haben auch eine Reihe von Salzen desselben dargestellt [1]).

Zinntetrajodid, SnJ_4. Erhitzt man Zinn mit Jod, so findet schon bei 50° Einwirkung statt, und die Vereinigung erfolgt unter Geräusch und Feuererscheinung. Um die Verbindung darzustellen, übergiesst man Zinnfeile mit Schwefelkohlenstoff und setzt allmälig Jod zu; sie krystallisirt in rothen Octaëdern [2]), welche bei 146° schmelzen und das specif. Gew. 4,696 haben. Zinntetrajodid ist leicht flüchtig, siedet bei 295°, sublimirt aber schon bei 180° in gelbrothen, dem Salmiak ähnlichen Nadeln; es löst sich in Schwefelkohlenstoff, absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und wird von Wasser in Jodwasserstoff und Stannioxyd zerlegt.

Zinntetrafluorid ist im reinen Zustande nicht bekannt; Flusssäure löst Stannihydroxyd auf; die Lösung gerinnt beim Kochen wie Eiweiss und zersetzt sich beim Eindampfen unter Entweichen von Fluorwasserstoff.

Mit anderen Fluoriden bildet es krystallinische Doppelsalze, welche Fluostannate genannt werden. Dieselben sind isomorph mit den entsprechenden Fluosilicaten und Fluotitanaten [3]).

Kaliumfluostannat, $K_2SnF_6 + H_2O$, erhält man durch Neutralisiren von Flusssäure mit Kaliumstannat. Es krystallisirt in dünnen, perlglänzenden, zarten Blättchen oder in glänzenden, rhombischen Pyramiden, welche in heissem Wasser viel löslicher sind als in kaltem. Aus einer freie Flusssäure enthaltenden Lösung scheidet sich das Salz $K_2SnF_6 + HKF_2$ in sehr dünnen, monoklinen Prismen ab.

Natriumfluostannat, Na_2SnF_6, bildet glänzend krystallinische Krusten.

Ammoniumfluostannat, $(NH_4)_2SnF_6$, krystallisirt in Rhomboëdern, die selten gut ausgebildet sind. Aus einer Lösung, welche

[1]) Ann. Chem. Pharm. **223**, 329; siehe auch Seubert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 794 und 1163. — [2]) Ueber die Krystallform des Zinntetrajodids vergl. J. W. Retgers, Zeitschr. f. Krystallographie **22**, 270 bis 273. — [3]) Marignac, Ann. des mines [5] **15**, 221.



überschüssiges Ammoniumfluorid enthält, krystallisiren schöne rhombische Prismen von $(NH_4)_2SnF_6 + 2NH_4F$.

Die Fluostannate der Calcium- und Magnesiumgruppe sind ebenfalls in Wasser löslich und krystallisirbar.

Die anderen Stannisalze sind wenig untersucht.

Stannisulfat, das man durch Auflösen des Hydroxyds in Schwefelsäure oder Erhitzen von Zinn mit Schwefelsäure erhält, bleibt beim Abdampfen der Lösung als weisse Masse zurück.

Stanninitrat erhält man durch Auflösen von Zinnsäure in Salpetersäure; ist letztere nicht zu verdünnt, so krystallisirt das Nitrat in seideglänzenden Schuppen. Seine Lösung gerinnt beim Erwärmen auf 50°.

Stannipyrophosphat, SnP_2O_7, entsteht, wenn man Zinnsäure in geschmolzene Phosphorsäure einträgt, wobei es sich langsam löst. Beim Erhitzen scheidet sich das Salz in glänzenden Octaëdern oder Würfeloctaëdern aus[1]); es ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich. Man benutzt dieses Verhalten, um Phosphorsäure von anderen Körpern zu trennen, und setzt zu diesem Zwecke Stanniol zu der salpetersauren Lösung des betreffenden Körpers, wobei alle Phosphorsäure mit der Metazinnsäure zurückbleibt. (Bunsen.)

Zinn und Schwefel.

(325) Zinnmonosulfid oder Stannosulfid, SnS, entsteht unter Erglühen, wenn man das Metall mit Schwefel erhitzt; Zinnfolie verbrennt von selbst in Schwefeldampf. Man erhält es so als bleigraue, blätterige, zähe Masse, welche schwieriger als Zinn schmilzt.

Fällt man eine Lösung von Zinndichlorid mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen braunen, wasserhaltigen Niederschlag, welcher beim Trocknen schwarz wird. Derselbe ist kaum löslich in Ammoniummonosulfid, löst sich aber auf Zusatz von Schwefel, sowie in den Polysulfiden der Alkalimetalle. Trägt man den getrockneten Niederschlag in geschmolzenes Stannochlorid ein und zieht nach dem Erkalten die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aus, so erhält man Stannosulfid in metallglänzenden, bleigrauen Krystallblättchen, welche das spec. Gew. 4,973 haben. Das amorphe Zinnmonosulfid löst sich leicht, das krystallisirte schwieriger in heisser Salzsäure.

J. W. Schmidt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, S. 27) erhielt gelegentlich der Darstellung von reinem Zinndichlorid ein weisses Zinnsulfid von der Zusammensetzung Sn_2S_3O, welches im Gegensatz zu dem braunen, beschriebenen Sulfid in Ammoniumcarbonat löslich ist. Dasselbe ist auch in Schwefelammonium löslich und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

---

[1]) Hautefeuille und Margottet, Compt. rend. 102, 1017.



Zinndisulfid oder Stannisulfid, SnS_2. Diese Verbindung, welche goldfarbene, durchscheinende Schuppen oder sechsseitige Blättchen bildet, welche das specif. Gew. 4,425 haben, wird zum Bronziren von Gyps, Holz u. s. w. verwandt und führt im Handel den Namen Musivgold. Die Entdeckung dieser Verbindung wird häufig Kunkel zugeschrieben; derselbe spricht zwar von einer Sublimation von Schwefelzinn mit Salmiak, drückt sich aber so unbestimmt aus, dass man ihm kaum eine Kenntniss dieser Verbindung zuschreiben darf, welche erst im 18. Jahrhundert unter dem Namen unechtes Malergold, Judengold, *aurum mosaicum s. musivum*, bekannt wurde.

Man stellte es damals schon, wie noch jetzt, durch Erhitzen eines Gemisches von Zinnamalgam, Schwefel und Salmiak dar und benutzte es, da man es für quecksilberhaltig hielt, als antisyphilitisches Mittel. Peter Woulfe zeigte aber 1771, dass Quecksilber kein Bestandtheil desselben ist, und beschrieb verschiedene Methoden, nach denen es noch jetzt dargestellt wird. So erhält man ein schönes Präparat durch Erhitzen von 18 Thln. Zinnamalgam, welches 6 Thle. Quecksilber enthält, mit 6 Thln. Salmiak und 7 Thln. Schwefel, oder wenn man 5 Thle. Zinnmonosulfid mit 8 Thln. Aetzsublimat erhitzt. Es entsteht auch durch Erhitzen von Zinnfeile mit Salmiak und Schwefel und auf verschiedene andere von Woulfe beschriebene Methoden [1]). Pelletier hielt das Musivgold für eine Verbindung von Schwefel mit der höchsten Oxydationsstufe des Zinns und Proust, welcher fand, dass es auch durch Erhitzen von Stannochlorid oder Zinnmonoxyd mit Schwefel entsteht, glaubte, es bestehe aus Zinn, Schwefel und wenig Sauerstoff, Die richtige Zusammensetzung wurde 1812 von J. Davy und Berzelius festgestellt.

Die Bildung des Musivgoldes aus Zinn, Schwefel und Salmiak scheint folgendermaassen stattzufinden (Gmelin):

$$Sn + 4\,NH_4Cl = (NH_4Cl)_2SnCl_2 + H_2 + 2\,NH_3.$$
$$2\,(NH_4Cl)_2SnCl_2 + S_2 = SnS_2 + 2\,NH_4Cl + (NH_4Cl)_2SnCl_4.$$

Unterwirft man ein Gemisch von fein vertheiltem Zinn und Schwefel einem sehr hohen Drucke, so erhält man Zinndisulfid als eine feste, zusammenhängende, graugelbe Masse (Spring). In derselben Weise hat Spring auch die Sulfide des Zinks, Cadmiums, Silbers, Kupfers, Bleis, Eisens und anderer Metalle dargestellt [2]).

Glüht man Zinndisulfid so sublimirt es zum Theil; der grössere aber zerfällt in Schwefel und Monosulfid; von Salzsäure und Salpetersäure wird es nicht angegriffen, lösst sich aber in Königswasser sowie in Kalilauge, wobei Kaliumstannat und Kaliumthiostannat entstehen.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Tetrachlorids, so erhält man einen gelben Niederschlag von wasserhaltigem Zinn-

[1]) Crell, Chem. Journ. 1, 149; Phil. Trans. 1771, 114. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 999, 2723; 17, 1218.

disulfid. Beim Trocknen dieses Niederschlages findet eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff statt.

$$\mathrm{Sn}\begin{matrix}=\mathrm{S}\\ =\mathrm{S}\end{matrix} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{Sn}\begin{matrix}=\mathrm{S}\\ =\mathrm{O}\end{matrix} + \mathrm{H_2S}$$ [1])

der ein Gemisch von Zinndisulfid und Zinndioxyd ist und sich leicht in den Sulfiden der Alkalimetalle löst, wobei Thiostannate entstehen.

Kaliumthiostannat, $K_2SnS_3 + 3\,H_2O$, erhält man durch Kochen einer concentrirten Kaliumsulfidlösung mit der erforderlichen Menge von Schwefel und Zinn; es krystallisirt in durchsichtigen, farblosen oder schwach gelblichen Prismen. In ähnlicher Weise entsteht das entsprechende Natriumsalz [2]). Setzt man Zinn zu geschmolzenem Natriumpentasulfid, so tritt unter Erglühen eine heftige Reaction ein. Laugt man das Product mit Wasser aus und verdampft die Lösung bei gelinder Wärme, so scheidet sich die Verbindung $Na_2SnS_3 + 2\,H_2O$ in gelben, glasglänzenden, regulären Octaëdern aus. Schmilzt man Natriumsulfid mit Zinnmonosulfid und Schwefel zusammen, so erhält man eine schwarze, krystallinische Masse, welche eine dunkle Lösung giebt, aus der sich nach dem Concentriren bei niederer Temperatur farblose, monokline, gypsähnliche Krystalle von $Na_4SnS_4 + 12\,H_2O$ ausscheiden. Fällt man seine Lösung mit verdünnter Salzsäure, so erhält man einen gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen fast bleigraue Stücke bildet, die einen muscheligen, braunen, wachsglänzenden Bruch zeigen und die Zusammensetzung H_2SnS_3 haben; erhitzt man bei Luftabschluss, so erhält man matt goldgelbes Disulfid [3]).

Schmilzt man Musivgold mit Jod bei Luftabschluss allmälig zusammen, so erhält man eine krystallinische Masse von SnS_2J_4, welche in einem Strome von Kohlendioxyd in dunkelgelben, glänzenden Krystallen sublimirt und sich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren lässt, wobei man grössere Krystalle von der Farbe des Kaliumdichromats erhält. Von Wasser wird es in der Kälte langsam, beim Kochen schneller in Stannioxyd, Schwefel und Jodwasserstoff zersetzt.

Zinn und Phosphor.

(326) Erhitzt man fein vertheiltes Zinn im Phosphordampf, so erhält man eine silberweise, sehr spröde Masse von SnP, welche das specif. Gew. 6,56 hat, sich leicht in Salzsäure lösst, aber von Salpetersäure nicht angegriffen wird. Wirft man Phosphor auf geschmolzenes Zinn, so tritt ebenfalls Verbindung ein; die phosphorreichste Verbindung, welche so erhalten wurde, ist eine silberweise, nicht sehr spröde Masse, die sich mit dem Messer schneiden lässt und nahezu die

---

[1]) E. Brandenburger, Inaugural-Dissertation. München 1894. — [2]) Ditte, Compt. rend. 95, 641. — [3]) Kühn, Ann. Chem. Pharm. 84, 110.

Zusammensetzung Sn_3P_2 hat. Erhitzt m ı Zinnschwamm, den man durch Fällen von Zinnsalz mit Zink erhält, mit Phosphor im Verhältniss, dass auf 9 Atome des ersteren etwas mehr als 1 Atom des letzteren kommt, so erhält man das Phosphid, Sn_9P, welches sich auch beim Erhitzen aller phosphorreicheren Verbindungen bildet; dasselbe ist grosskrystallinisch und sieht ganz wie gegossenes Zink aus; es schmilzt bei etwa 370° und wird zur Darstellung von Phosphorbronze verwendet.

Erkennung und Bestimmung des Zinns.

(327) Wenn man eine Zinnverbindung in der Reductionsflamme auf Holzkohle oder Bunsen's Kohlenstäbchen erhitzt, so erhält man geschmeidige, weisse Metallkörner, welche sich in heisser Salzsäure leicht lösen. Diese Lösung giebt mit Quecksilberchlorid eine weisse, graue oder schwarze Fällung:

$$SnCl_2 + 2\,HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2.$$
$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 = SnCl_4 + 2\,Hg.$$

Schmilzt man eines der Metallkörner mit einer durch Kupferoxyd schwach gefärbten Boraxperle im Reductionsfeuer zusammen, so wird sie roth gefärbt durch Bildung von Cuproxyd.

Stannosalze geben mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag von Stannosulfid, der sich nicht in farblosem, aber in gelbem Ammoniumsulfid löst und daraus durch Salzsäure als gelbes Disulfid gefällt wird. Ammoniak erzeugt eine weisse Fällung, ebenso Natronlauge; im letzteren Falle löst sich der Niederschlag im Ueberschusse des Fällungsmittels.

Stannisalze werden von Schwefelwasserstoff ebenfalls gefällt; der gelbe Niederschlag von Stannisulfid ist leicht in Ammoniumsulfid löslich; Alkalien fällen weisses Hydroxyd, das im Ueberschuss des Reagens löslich ist.

Aus Lösungen von Zinnsalzen fällt Zink das Metall in glänzenden Blättchen oder als schwammige Masse. Die Zinnsalze ertheilen der Gasflamme keine Färbung; das Funkenspectrum des Chlorids zeigt zwei charakteristische helle Linien mit den Wellenlängen 4526 und 5631 (Lecoq de Boisbaudran).

Dieselben sind, neben anderen, auch im Funkenspectrum des Metalls sichtbar. Die glänzendsten desselben sind die folgenden (Thalén):

6452	5588
5798	5563
5631	4526

Zur Trennung des Zinns von den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, behandelt man den gewaschenen Niederschlag mit gelbem Schwefelammonium, filtrirt und fällt mit kalter verdünnter Salzsäure; der Niederschlag kann ausser Zinnsulfid auch die Sulfide

des Arsens und Antimons enthalten. Man behandelt ihn nach dem Waschen mit Wasser und festem, kohlensaurem Ammoniak, um das Arsensulfid zu lösen, erhitzt den Rückstand mit Salzsäure, taucht in die Lösung Platinblech und legt ein Stückchen Zink auf dasselbe; das Zinn schlägt sich auf dem letzteren in Blättchen nieder, welche man in Salzsäure löst und, wie oben angegeben, weiter untersucht.

Quantitativ bestimmt man Zinn entweder als Oxyd oder als Metall; hat man das Metall oder eine Legirung zu untersuchen, so oxydirt man mit ziemlich starker, reiner Salpetersäure und glüht den gut gewaschenen Rückstand. Aus Lösungen fällt man es mit Ammoniak als Hydroxyd; ist es als Stannosalz vorhanden, so oxydirt man erst mit Chlor oder Salzsäure und Kaliumchlorat. Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag wird wieder in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Glaubersalz erhitzt, wodurch wieder Hydroxyd gefällt wird, das nicht gallertartig ist und sich leicht auswaschen lässt (Löwenthal).

Hat man bei einer Trennung von anderen Metallen Zinnsulfid erhalten, so verwandelt man dasselbe durch allmäliges Erhitzen bei Luftzutritt in Zinndioxyd.

Ueber die quantitative Bestimmung des Zinns als Metall siehe: Quantitative Analyse durch Elektrolyse von A. Classen. 4. Auflage.

Das Atomgewicht des Zinns bestimmte Dumas durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure zu 117,71 [1]), bei der Analyse des Tetrachlorids erhielt er die Zahl 117,77 [2]), und Vlanderen, welcher das Oxyd durch Wasserstoff reducirte, erhielt den Werth 117,86 [3]), während von der Plaats unter Anwendung der Dumas'schen Methode (Ueberführen des Zinns in Oxyd) 117,6 bis 117,76 fand [4]). Im Jahre 1888 führten J. Bongertz und A. Classen [5]) die Bestimmung des Atomgewichtes aus und fanden, durch Oxydation von absolut reinem Zinn (elektrolytisch dargestellt), sowie durch Analyse von Zinntetrachlorid-Chlorammonium, Zinntetrachlorid-Chlorkalium, ferner von Zinntetrabromid, im Mittel aus 47 Versuchen, die Zahl 118,8034.

Blei.

Pb (Plumbum) = 206,40.

Das Blei wird im alten Testament unter dem Namen „ophéret", das von aphar, grau aussehen, abgeleitet ist, erwähnt, und in der ältesten griechischen Uebersetzung wird es *μόλιβος* genannt, welches Wort, wie auch *μόλυβδος* bei den Griechen ohne Zweifel Blei bedeutet. Es scheint indessen lange Zeit mit dem Zinn verwechselt

---

[1]) Compt. rend. 45, 409. — [2]) Ann. Chim. phys. [3] 55, 129. — [3]) Jahresbericht 1858, aus Scheid. Verhan. and Onderz. — [4]) Compt. rend. 100, 52. — [5]) Ber. deutsch. chem. Ges. 21.

worden zu sein; **Plinius** unterscheidet diese beiden Metalle als *plumbum nigrum* und *plumbum candidum*; Näheres darüber findet sich beim Zinn angegeben.

Wie schon im ersten Band erwähnt, wurden früher die bekannten sieben Metalle mit den Himmelskörpern unseres Sonnensystems in Verbindung gebracht; das träge und schwere Blei war dem Saturn gewidmet und in alchemistischen, sowie in metallurgischen und docimastischen Schriften [1]) wird es häufig mit dessen Symbol ♄ bezeichnet.

Es findet sich im Mineralreich, selten im metallischen Zustande zusammen mit Bleierzen oder in vulcanischem Tuff, sowie auch als gelbes Oxyd, PbO, und rothes Oxyd oder **Mennige**, Pb_3O_4, welche ebenfalls seltene Mineralien sind. Dagegen ist es als Bleisulfid oder **Bleiglanz**, PbS, sehr allgemein verbreitet, und kommt gewöhnlich mit Quarz, Kalkspath, Flussspath und Schwerspath zusammen vor. Diese Verbindung bildet auch einen Bestandtheil vieler Doppelsulfide, wie **Bleiarsenglanz**, $PbAs_2S_4$, **Bleiantimonglanz**, $PbSb_2S_4$, **Antimonblende**, $Pb_3Sb_2S_6$ u. s. w. Ferner findet es sich als Carbonat, $PbCO_3$, als basisches Chlorid, das als **Matlockit**, Pb_2Cl_2O, und **Mendipit**, $Pb_3Cl_2O_2$, vorkommt, als **Bleihornerz**, $PbCl_2 + PbCO_3$, als Bleisulfat oder **Anglesit**, $PbSO_4$, als basisches Sulfat oder **Lanarkit**, $PbO + PbSO_4$, als **Leadhillit**, $PbSO_4 + 3PbCO_3$, **Scheelbleierz**, $PbWO_4$, **Molybdänbleierz**, $PbMoO_4$, **Chrombleierz** (Gelb- und Rothbleierz), $PbCrO_4$, und in verschiedenen anderen Mineralien in Verbindung mit Selen, Tellur, Selensäure, Phosphorsäure (Grünbleierz), Arsensäure (Braunbleierz) u. s. w.

(328) Die bei weitem grösste Menge des im Handel vorkommenden Bleies, von dem jährlich über 300000000 kg producirt werden, wird aus **Bleiglanz**, dem Schwefelblei und den mit demselben zusammen auftretenden anderen Blei-, Silber- und Kupfererzen u. s. w. gewonnen. In England und an anderen Orten wurde der Bleiglanz bereits zur Zeit der römischen Besatzung verarbeitet; auf einem der erhaltenen Blöcke finden sich die Buchstaben „*ex arg*“ (*ex argentum*), woraus hervorzugehen scheint, dass die Römer schon wussten, dass der Bleiglanz stets Silber enthält und man dasselbe, neben Blei, daraus gewinnen kann.

In Derbyshire und anderen Orten hat man die Ueberreste von Bleiöfen gefunden; dieselben, welche aus rohen Steinen aufgebaut waren, finden sich an den westlichen Abhängen des Gebirges, um den Wind als natürliches Gebläse zu benutzen. Die nächste Art des Ofens war ein kleiner, rechteckiger Herd, mit einem durch ein Wasserrad getriebenen Gebläse [2]).

---

[1]) Vergl. u. A. — [2]) H. L. **Pattinson**, Trans. Nat. Hist. Soc. Northumberland etc. 2, 1. Theil.



Auch die südöstlich von Aachen und in der Eifel auftretenden Bleierze haben bereits zur Römerzeit Berücksichtigung gefunden, wie aufgefundene Tiefbau-Anlagen, Canäle u. s. w. beweisen.

Um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurde das noch jetzt gebräuchliche Verfahren in England aus Wales eingeführt, wo es schon 1698 im Gebrauch war.

Die Verarbeitung des Bleiglanzes und der anderen bleihaltigen Rohstoffe geschah und geschieht noch auf verschiedene Weise, und es richtet sich die Wahl der Methode nach verschiedenen Umständen, unter denen die Beschaffenheit des Erzes und die Natur seiner Beimengungen obenan stehen.

Wenn der Bleiglanz ziemlich rein von Gangart und anderen Erzen zu gewinnen ist, so wendet man gewöhnlich den Röstreactionsprocess an, welcher darauf beruht, dass man den Bleiglanz in einem Flammofen so weit röstet, dass ein Theil in ein Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt wird. Wird dann die Temperatur erhöht, so treten folgende Reactionen ein:

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2,$$
$$PbS + 3\,PbSO_4 = 4\,Pb + 4\,SO_2$$ [1]).

Die relativen Mengen von PbO und $PbSO_4$ in dem veränderten Erze hängen sehr von der Führung des Röstens ab und man nimmt deshalb an, dass die Sulfatbildung im Grossen und Ganzen mit steigender Temperatur wachse, während umgekehrt die Oxydbildung mehr bei niedriger Temperatur vorherrsche.

Für das Gelingen des zwar direct Werkblei liefernden, aber manche Unvollkommenheiten (ungenügendes Ausbringen, hoher Brennstoffverbrauch u. a.) bietenden Verfahrens ist es wichtig, dass das Erz keinen Bestandtheil enthalte, welcher die gegenseitige Einwirkung des oxydirten Theiles des Einsatzes auf den noch geschwefelten durchkreuze.

Man verwendet deshalb bei diesem Röstreactionsprocesse, auch englischer Flammofenprocess genannt, nur solche Erze, welche keine Kieselsäure oder Silicate als Gangart und nur wenig fremde Schwefelmetalle enthalten.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist deshalb eine begrenzte und bisher auf ganz rein in kalkigen Gesteinen auftretende Erze oder Bleiglanzvorkommen beschränkt geblieben. Auch gehört zur ökonomisch günstigen Ausführung des Flammofenschmelzens das Vorhandensein

---

[1]) Hannap (Chem. News. 67, 291, 69, 195) drückt den Vorgang der Reduction durch folgende Gleichung aus:

$$24\,PbS + 22\,O_2 = 18\,Pb + 2\underbrace{(PbS\,.\,PO_5 + PbSbSO_4)}_{\text{Bleischlacke}} + \underbrace{2\,PbS_2O_2 + 17\,SO_2}_{\text{Bleirauch.}}$$

Durch Einblasen von Luft in den geschmolzenen Bleiglanz soll die Bildung der flüchtigen Verbindung PbS_2O_2 vermieden werden.

einer billigen Flamm- oder Gaskohle, denn der Flammofen ist in calorischer Hinsicht ein sehr unvortheilhafter Apparat, der nur bei billigem Brennstoff mit anderen Ofensystemen zu wetteifern vermag. Das Erz wird von oben in den Ofen gestürzt und kurze Zeit bei rasch steigender Temperatur auf dem Herde eines Flammofens geröstet, so dass nur verhältnissmässig wenig Sulfid oxydirt wird. Bei gesteigerter Temperatur fliesst Blei aus und unzersetzter Bleiglanz bleibt zurück, welcher dann wieder bei niedriger Temperatur einer zweiten Röstung unterworfen wird. Darauf nimmt man eine zweite Reaction vor und wiederholt zuweilen diese Processe, so lange noch Blei ausfliesst. Vor jeder Reaction wird ein Kalkzuschlag gegeben, um bei der gesteigerten Temperatur das Dünnflüssigwerden und Herablaufen der Masse zu verhüten. Die Einrichtung des Ofens zeigen die Fig. 141 bis 144 a. f. S., welche nicht den ursprünglichen englischen, in den Bleihütten der Grafschaft Flintshire zuerst betriebenen, sondern den Ofen vorstellt, welcher dem heute noch stärksten Betrieb dieser Art, dem zu Friedrichshütte bei Tarnowitz, zugehört und die grössten Einsätze verarbeitet (2000 Kilo). Der Grundriss des Ofens ist ein nahezu quadratischer, an den Ecken etwas abgeschrägt, mit engem Feuerloch, getheilten Abzügen zum Kamin und vielen Arbeitsthüren. Diesen Ofen hat man etwas symmetrischer construirt, als seine Vorbilder waren, die Doppelrolle aber, die der Ofen zu spielen hat, das wechselnde Ermässigen der Hitze (für die Röstperioden) und Verstärken (für die Reactionen), verhindern, dass die Betriebsresultate im Punkte des Brennstoffconsums denen anderer gleichmässig arbeitender Flammöfen gleichkommen. Sobald nun unreinere Erze auftreten und man aus irgend welchen anderen Gründen vom Flammofenbetriebe nicht absehen will, wird man gezwungen, Röstung und Reaction zu trennen und in zwei verschiedenen Oefen zu arbeiten.

Eine solche Arbeit findet man u. a. in England in dem sogenannten *flowing furnace*, der cornische und andere etwas kupferhaltige Erze verarbeitet, aber recht gut durch die rationelleren Apparate der Röstreductionsarbeit ersetzt werden könnte.

In Kärnthen verarbeitet man reinen, kalkhaltigen Bleiglanz ähnlich, wendet aber viel kleinere Oefen an, um die Röstung in der Gewalt zu haben, welche fortgesetzt wird, bis sich Bleitropfen zeigen; dann wird durch Steigerung der Temperatur unter Umrühren die Reaction eingeleitet, bis kein Rührblei mehr ausfliesst. Man setzt dann Kohle zu, da die Oxydation viel weiter als beim englischen Process geht, und erhitzt wieder, wobei nun das unreinere Pressblei ausfliesst. Das reinste Blei oder Jungfernblei ist das, welches im Anfange der Reaction bei niederer Temperatur sich ausscheidet.

Um die höhere Ausbeute des letzteren Verfahrens mit der rascheren Production des englischen Processes zu vereinigen, hat man vielfach auch, namentlich bei der Einführung der Flintshire-Oefen in

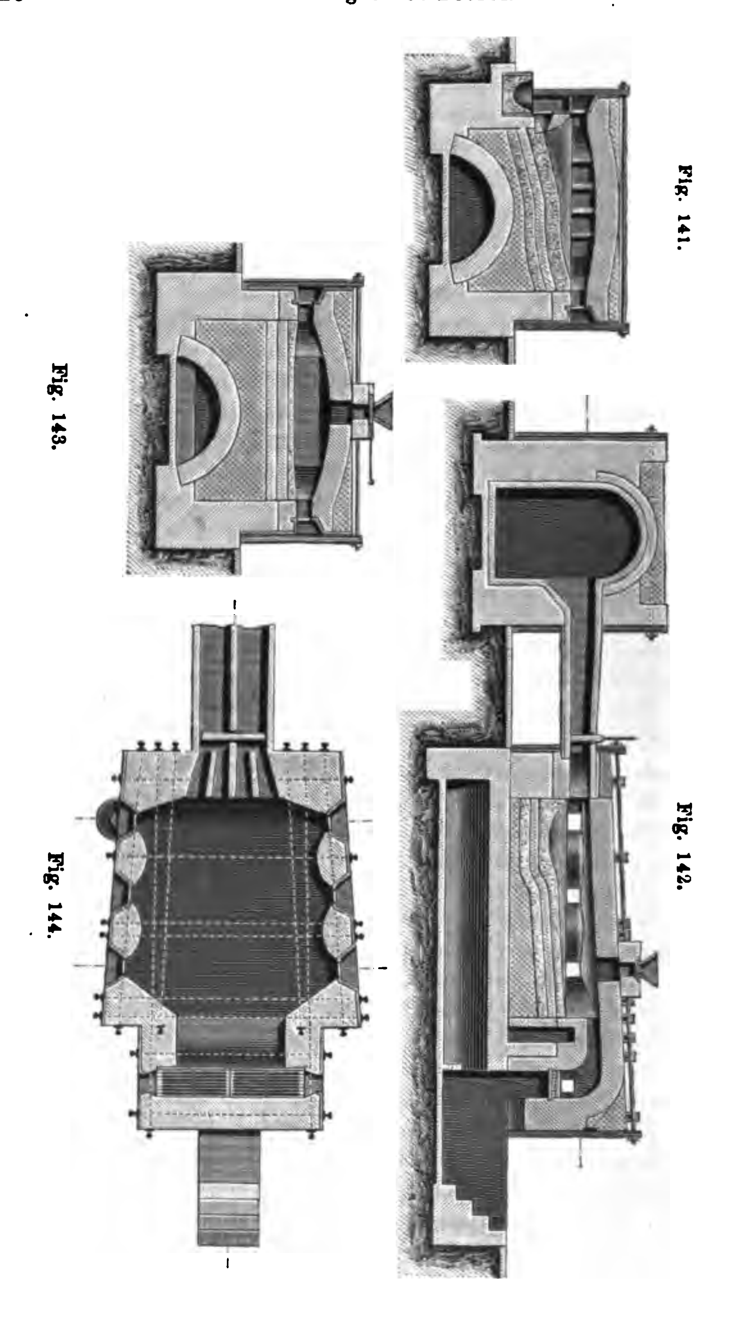


Fig. 141.

Fig. 142.

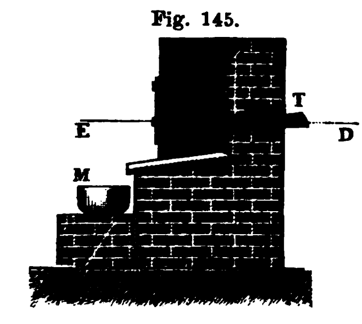
Fig. 143.

Fig. 144.

anderen Bezirken, beide Vortheile dadurch zu erzielen gesucht, dass man in grösseren Oefen (mit bis acht Thüren) hohe Einsätze (bis $8^3/_4$ Tons) bei niedriger Temperatur längere Zeit so röstet, dass sich mehr Oxydationsproducte im Verhältniss zum Sulfid, als beim englischen Verfahren bilden. Unter Zusatz von Kalk wird nun eine Reaction gemacht und diese Operationen, wie oben erwähnt, wiederholt, bis sich kein Blei mehr bildet. Die Rückstände werden dann mit Coks in einem Schachtofen verschmolzen. Diese Modification wird überhaupt überall angewandt, wo man die Rückstände des englischen Verfahrens selbst verarbeitet, nicht verkauft, wie in Flintshire.

(329) Der fast verschwundene Herdofenprocess, welcher sich ebenfalls nur für reine Erze eignet, beruht auf denselben Reactionen, wie die eben beschriebenen; man benutzt dabei niedrige Gebläseöfen (Fig. 145) von ungefähr 0,5 m Höhe, welche einen viereckigen Raum C enthalten, der an den Seiten und am Boden mit Eisenplatten belegt ist. Die Gebläseluft tritt durch die Düse T ein und das Blei fliesst durch ein Loch in das Gefäss M. Der Herd wird mit Brennmaterial gefüllt, auf das man das Erz schüttet, welches zuerst in ein Gemisch Sulfat und Oxyd verwandelt wird, welche erweichen und in den unteren Theil, wo eine höhere Temperatur herrscht, gelangen, und da unter Entwickelung von Schwefeldioxyd auf einander reagiren.

Fig. 145.



Das Verfahren ist in jeder Hinsicht noch weniger ergiebig, als der eben skizzirte Flammofenprocess und kann, wie auch der oben nicht angeführte spanische Ofenprocess, für die neuere Bleigewinnung im Bereich der Culturländer kaum ernsthaft mehr in Betracht kommen.

Alle sauren, d. h. mit Kieselsäure und Silicaten auftretenden, mit anderen Schwefelmetallen zusammen vorkommenden und von denselben nur unvollkommen durch Aufbereitungsprocesse trennbaren Bleierze sind von Alters her entweder direct oder nach vorhergegangener Röstung mit oder ohne Eisenzusatz im Schachtofen verschmolzen worden, woraus sich zwei verschiedene neben einander, in verschiedenen Bezirken bestehende Schmelzmethoden oder Processe entwickelt haben, welche unter den Bezeichnungen Eisenreductionsprocess oder Niederschlagsarbeit und Röstreductionsprocess oder gewöhnliche Bleiarbeit bekannt geworden sind, von denen aber nur die letztere grössere Bedeutung erlangt hat und heute gewissermaassen den allgemein, d. h. bei allen Erzen anwendbaren Bleihüttenprocess ausmacht.

Da die Eisenreductions- oder Niederschlagsarbeiten, auf der Reac-

tion $PbS + Fe = FeS + Pb$ beruhend, doch nie so glatt und einfach verlaufen, wurde anfänglich mit Eisengranalien von den Schlackenwäschen aller Hochofenwerke, später mit angekauftem Alteisen, dann eisenreichen Schlacken und Erzen durchgeführt, ist aber fast in allen Bezirken aufgegeben worden, so dass man sie heute nur noch im Harz, wo man aus verschiedenen Gründen immer noch an ihr festgehalten hat, studiren kann, obschon dazu eigentlich keinerlei Veranlassung mehr vorliegt, da auch diese Betriebe hoffentlich bald verschwinden.

Der Röstreductionsprocess, auch wohl gewöhnliche (in manchen Lehrbüchern ordinäre) Bleiarbeit genannt, besteht zunächst aus Rösten und Schmelzen.

Das Rösten hat hinsichtlich des Schwefelbleies thunlichst vollständig zu geschehen, während bei Gegenwart von Kupfer, also in kiesigen Geschicken, etwas Schwefel zurückbleiben muss, um die Bildung eines Unterschwefelmetalles zu gestatten, des Steins oder Lechs, der dann alles Kupfer und noch andere im Erz auftretende Metalle aufnimmt.

Bei Gemischen von Erzen, die nicht aufbereitbar sind, bei hochzinkischen, arsenhaltigen und sonst mit Nebenstoffen beladenen Erzen sind die Röstungen anders zu handhaben, als bei eigentlichen und reineren Bleierzen, wie sie aus den Aufbereitungen hervorgehen.

Das Rösten wird am besten ausgeführt in langen Flammöfen mit fortwährendem Betrieb, in denen die einzelnen Erzladungen hinter einander dem Feuer entgegenbewegt werden. Ein solcher Fortschaufelungsofen mit einfachem Herd ist bereits Seite 216 (Zink) dargestellt, weil er auch für Blenderöstungen in Anwendung gewesen ist. Speciell für Bleierze, die sehr leicht schmelzen, ist dem ganzen Herd eine solche Länge zu geben, dass das Ende des Ofenraumes ganz dunkel bleibt, während in der Nähe des Feuers eine kräftige Rothgluth herrschen muss.

Daher hat man doppelherdige Oefen von bis 20 m ganzer Sohlenlänge erbaut[1]), welche von zwei Arbeitsebenen aus bedient werden und eine sehr grosse Menge Erz aufnehmen können, welches in einzelnen Posten zugegeben wird. Es wird eine vollkommene Entschwefelung angestrebt und jedes Eintreten einer Reaction, wie sie im Flammofenverfahren erwünscht schien, strengstens zu vermeiden gesucht, obschon das nicht immer gelingt und man ab und zu in den Herdrissen metallisches Blei beim Erneuern des Herdbeschlages findet.

Verläuft das Rösten aber regelrecht, so erhält man am Ende des Weges, den das Erz zurücklegt, ein mehr oder weniger geschmolzenes oder gesintertes Product, das aus Bleioxyd, Bleisulfat, Bleisilicat und schwankenden, aber geringen Mengen von Schwefelmetallen besteht.

Hat man keine Rücksicht auf Steinbildung zur Ansammlung von

---

[1]) Mechernich, u. a. a. O.



Kupfer zu nehmen, so schmilzt man den an die Feuerbrücke gelangten Posten zu einer glasartigen schwarzbraunen Masse zusammen; dabei treibt auch die anwesende Kieselsäure dieses Productes die Schwefelsäure des etwa vorhandenen Sulfates ganz aus. Man hat alsdann ein basisches Bleisilicat, in dem die anderen erdigen Bestandtheile der Erze eingeschlossen und theilweise gelöst sind.

Der Ofen enthält bei solcher Arbeit einen kleinen muldenartigen Sumpf am Ende des Herdes und durch einen Abstich gelangt das obsidianähnliche Product, der geschmolzene „Rost", nach aussen, wo er in einer Grube erstarrt und dann zu groben Stücken zerkleinert wird.

Leider kann man den Schwefelgehalt des Bleiglanzes bei diesem Verfahren nicht ausnutzen, wie den früher besprochenen Schwefelgehalt der Blende (der übrigens doppelt so gross ist, auf rohes Erz bezogen), da die Röstung mit grossem Luftüberschuss zu geschehen hat und die schweflige Säure in den abziehenden Gasen zu verdünnt ist.

Man führt deshalb die Gase durch Flugstaubkammern und lässt sie dann durch eine möglichst hohe Esse entweichen, um eine thunlichst vollkommene Zerstreuung der schwefligen Säure zu erreichen.

Die Bleiverluste des Verfahrens steigen, wie immer, mit der Temperatur und mit der Dauer der Erhitzung, weshalb man sucht, so rasch als möglich und mit nicht zu hoher Temperatur das erstrebte Ziel zu erreichen.

Geringe Mengen anderer Schwefelmetalle stören den Röstprocess nicht, nur grössere Mengen Zink und Arsen erschweren den Fortgang und müssen solche Materialien für sich und getrennt vorbereitet werden.

An das Rösten im Fortschaufelungsofen, wie an die sonstigen Vorbereitungsarbeiten schliesst sich das Schmelzen der gerösteten Rohmaterialien in Schachtöfen an.

Dasselbe bezweckt, thunlichst alles Blei, welches als Oxyd, für sich oder an Kieselsäure gebunden, im „Sinterrost" sich findet, zu Metall zu reduciren. Daher wird bei diesem Schmelzen möglichst auf eine bleiarme Schlacke hingearbeitet und auch alle Bleiverluste durch Verdampfen thunlichst eingeschränkt. Auch ermässigt man gern den Steinfall, soweit als es die Rücksicht auf die als Nebenbestandtheile des Erzes vorhandenen werthvollen und in dem Steine anzusammelnden Metalle gestattet.

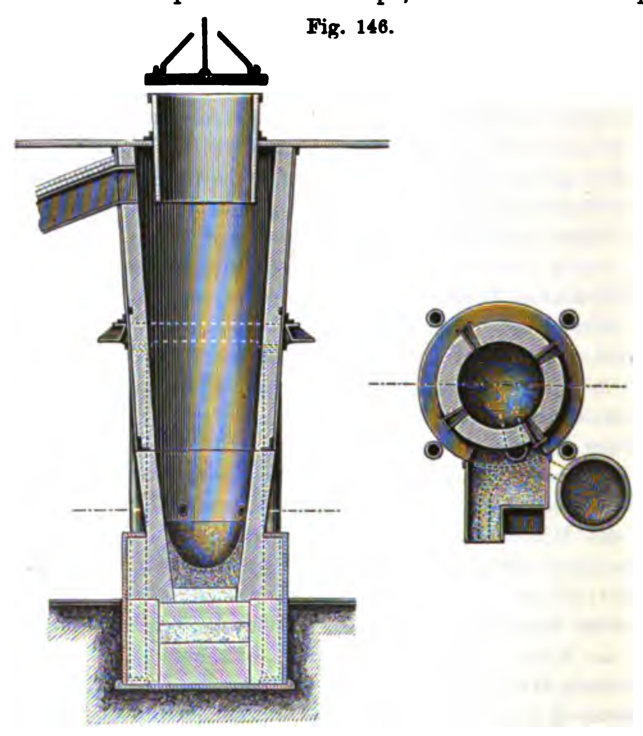
Haupterforderniss ist deshalb ein recht vollendetes Rösten ohne Sulfatproduction und dann im Schachtofen das Erzielen einer richtig zusammengesetzten Schlacke, um Kieselsäure und Thonerde zu neutralisiren und zu lösen, den Eintritt von Blei in die Schlacken, durch Einführen von Kalk und Eisen, thunlichst einzuschränken.

Im Interesse übermässiger Bleiverluste durch Rauchbildung u. s. w. sind auch Schmelztemperaturen zu vermeiden, die über das Nothwendige hinausgehen. Bei Bemessung der Zuschläge ist auf die durchzusetzenden Abfälle des eigenen Betriebes (silberreiche Neben-

producte der Treibprocesse u. s. w,), dann auf etwa einzutränkende Silbererze etc. Rücksicht zu nehmen, welche seit Jahren schon aus überseeischen Ländern bezogen werden, wo sie meist als Rückstände directer Extractionsprocesse verfügbar sind.

Durch allmälige Ausbildung der Ofenconstruction und anderer Betriebsverbesserungen ist man dahin gelangt, diesem Schmelzprocess eine solche Ausdehnung und Energie zu geben, dass er mit den bestgeführten Schachtofenprocessen überhaupt, z. B. dem Hochofenprocess

Fig. 146.



für Roheisen und Kupferstein, concurriren kann. Die Ofengestaltung, aus kleinen Anfängen sich entwickelnd, hat namentlich nach drei Richtungen hin sich vollzogen.

Von den niedrigen und schmalen Schmelzöfen der ältesten Zeit ausgehend, gelangte man durch Verbreiterung des überlieferten trapezförmigen Grundrisses und durch Vermehrung der Formen zu sehr leistungsfähigen Apparaten, welche deshalb auch auf westdeutschen Bleihütten (Stolberg) noch immer beibehalten werden, obschon man gegen die unregelmässige Grundrissform manche Einwendungen gemacht hat.

Anstatt dieser breitbrüstigen Oefen hat sich, von Freiberg ausgehend, eine andere Ofenconstruction verbreitet, welche im Harz, etwas modificirt, die Bezeichnung Rundofen führt (vergl. Fig. 146).

Sie lehnt sich mehr an die im Eisenhüttenwesen üblichen Schachtofengestalten an, ist in allen Höhen von kreisrundem Querschnitt, was ganz entschieden die Vertheilung und damit die Ausnutzung der Wärme erleichtert. Der Niedergang der aufgegebenen Stoffe ist ein ebenfalls regelmässigerer und deshalb auch leicht zu beschleunigen.

Ein grosser Vortheil der Rundöfen gegenüber den anderen Apparaten ist ihre bequeme Zugänglichkeit, obschon man bemüht gewesen ist, auch den Oefen vom trapezoidalen Typus diesen Vorzug durch entsprechende Abänderungen in den Abmessungen des Mauerwerkes etc. zu verschaffen.

Jedenfalls verdienen principiell und theoretisch die Rundöfen den Vorzug, wenn sie auch den Fehler haben, die für die Bleigewinnung genügende Temperatur leicht zu überschreiten und dadurch ein zu rasches Schmelzen und unvollständige Reductionen zu verursachen, welche zu grosse Metallgehalte in den Schlacken und auch stärkere Bleiverdunstungen zur Folge haben können.

Eine dritte Ofengestalt, welche bei den jetzigen Schmelzprocessen auf Werkblei in Betracht kommt, ist die von Raschette, einem hervorragenden russischen Berg- und Hütteningenieur, angegebene.

Raschette, älteren Anregungen Folge gebend, erhob das Princip oblonger, theils rechteckiger, theils gerundeter Horizontalprofile für Ofenschächte auf den Thron, und glaubte, eine Universalgestalt gefunden zu haben. Die Windströme zum Betriebe mündeten einander gegenüber auf den beiden Langseiten ein, und diese Anordnung sollte wesentlich dazu beitragen, die aus einander gezogene Schmelzsäule gehörig zu durchdringen.

Dass diese Voraussetzung nicht zutraf, dass vielmehr der Schmelzgang ein durch das ungleiche Herunterrücken im Schachte gestörter und unregelmässiger wurde, dass eine Seite hängen blieb, die andere vorrückte und naturgemäss auch alle Vortheile ausblieben, die man hinsichtlich der Brennstoffersparniss erhofft hatte, ist zwar bedauerlich, war aber von vielen einsichtigeren Schmelzern vorhergesehen worden.

Die Ofenform erwies sich bei weiteren Versuchen auch mit Kupfer- und Eisenerzen als um so weniger vortheilhaft, je dichtliegender und strengflüssiger die Rohstoffe waren und erst als man den Betrieb selbst änderte, gelangte man zu anderen besseren Resultaten.

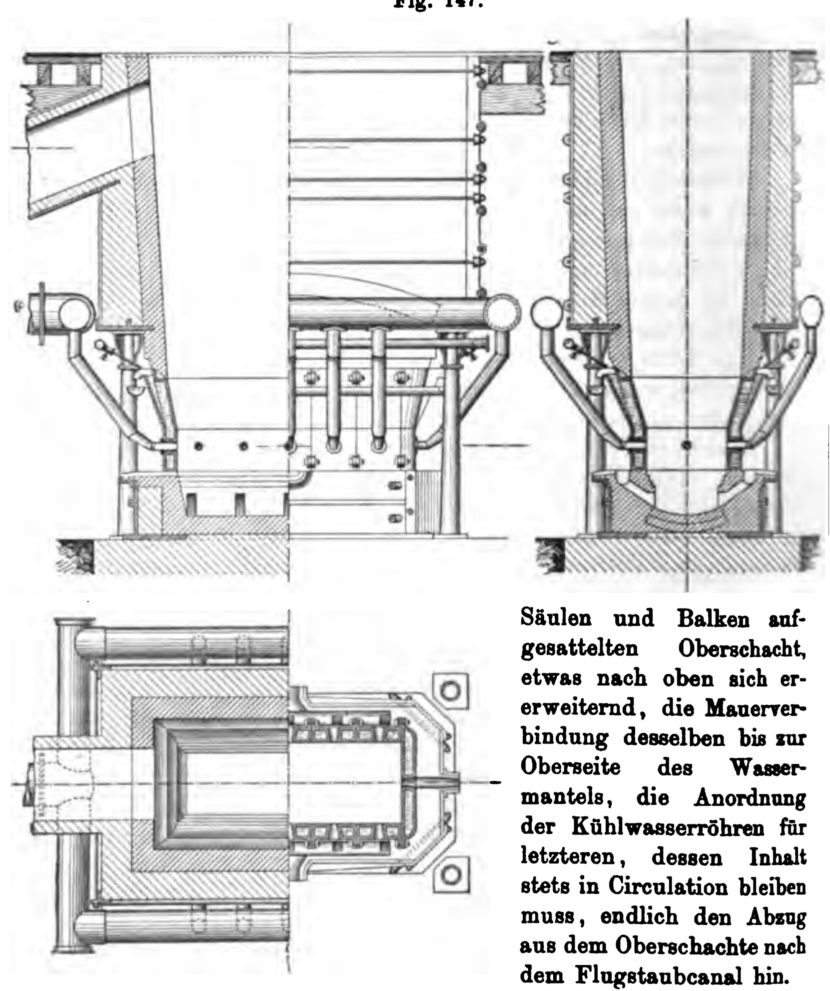
Thatsächlich und eigentlich selbstverständlich konnte man einen solchen Ofen um so eher zum gleichmässigen Niedergehen bringen, je schärfer man ihn betrieb und hiernach sind die neueren amerikanischen Bleierzschmelzöfen zu beurtheilen, mit denen dort die Verarbeitung des Sinterrostes bewirkt wird und welche aus dem durch deutsche Ingenieure dort eingeführten Clausthaler Raschette-Ofen sich entwickelt haben.

Ein solcher amerikanischer Schachtofen, mit Wassermantel (Water jacket) ausgerüstet, sowie mit automatischem Blei- und Schlackenstich

(Siphontap), ist in Fig. 147 dargestellt und ohne Weiteres wohl verständlich.

Man erkennt leicht das etwas zusammengezogenere Gestell mit je fünf Düsen auf jeder Langseite, eine auf der Schmalseite, den auf

Fig. 147.



Säulen und Balken aufgesattelten Oberschacht, etwas nach oben sich ererweiternd, die Mauerverbindung desselben bis zur Oberseite des Wassermantels, die Anordnung der Kühlwasserröhren für letzteren, dessen Inhalt stets in Circulation bleiben muss, endlich den Abzug aus dem Oberschachte nach dem Flugstaubcanal hin.

Der Ofen ist gewöhnlich mit Schutzdach u. s. w. versehen, auch kann man die Gicht abschliessen oder zudecken, was aber gewöhnlich nicht geschieht, da die amerikanischen Betriebe meist nicht die Rücksichten zu nehmen brauchen, welche anderwärts polizeilich oder gesetzlich geboten sind.

Die im Vorstehenden skizzirten continuirlichen, d. h. bis zu eintretender Ausbesserungsbedürftigkeit wirksamen

Schmelzöfen arbeiten wie alle Schachtöfen mit bester Ausnutzung des Brennstoffes und führen direct zur bequemsten Trennung der werthvollen und werthlosen bezw. minderwerthigen Bestandtheile der Rohmaterialien. Man vermag auch den Schachtofenbetrieb durch verschiedene Mittel in seinem Umfange bis zu einer gewissen Grenze zu vergrössern oder zu verstärken und ist schon zu grossen Durchsatzziffern gelangt.

Es genügt anzuführen, dass durchschnittlich auf jede Tonne Erz u. s. w. nur 15 bis 25 Proc. Brennstoff kommen, wobei zu beachten ist, dass der Metallgehalt der ganzen Beschickung zwischen 6,5 bis 30 Proc., selten mehr, schwankt, und dass verhältnissmässig grosse Mengen eigener Schlacken und anderer bleihaltiger Abfälle mit durchgesetzt werden müssen.

Dabei sind die Resultate des Betriebes insofern befriedigende, als man nahezu alles Metall der Beschickung als Werkblei gewinnt und unter günstigen Umständen auch nahezu alle erdigen Beimengungen als absetzbare Schlacken, los wird.

Nur ein Kupfergehalt der Bleierze, der, weil minimal, durch Aufbereitung nicht vollkommen getrennt werden konnte, kann zur Steinbildung Veranlassung geben, d. h. zur Ansammlung des Kupfers, neben Eisen, Blei und anderen Metallen in einem schwefelhaltigen Producte, welches leichter als Blei, schwerer als Schlacke sich getrennt von beiden gewinnen lässt.

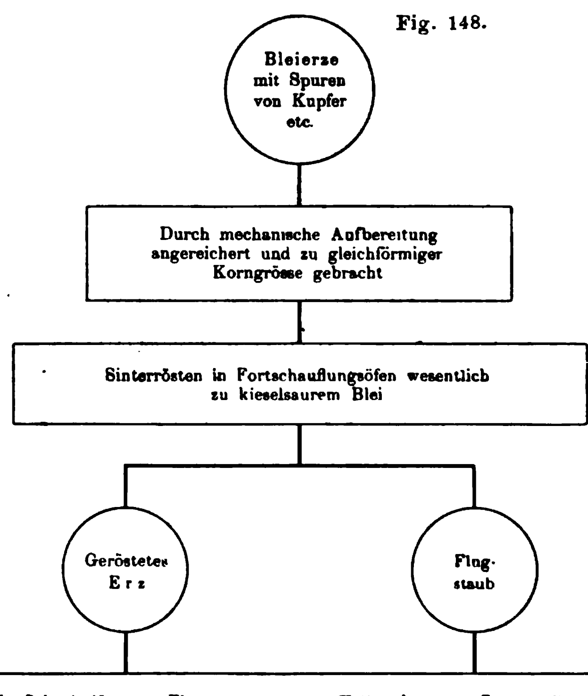
Den Schwefel zur Bildung dieses Nebenproductes sichert man sich entweder durch nicht vollständige Röstung im Fortschaufelungsofen selbst, oder durch Zusätze roher Kupfererze u. s. w. beim Schachtofenschmelzen. Jedenfalls beschränkt man die Steinbildung bei reinen, d. h. namentlich kupferfreien Erzen so viel als möglich, und bekommt alsdann das einfachste Verfahren zur Werkbleigewinnung, wie es auf umstehender Tafel (Fig. 148, s. f. S.) in Form eines Stammbaumes dargestellt und mit allen reineren kieseligen Bleiglanzen (und Weissbleierzen) ausführbar geworden ist [1]). Es verläuft in zwei Operationen, einem Rösten auf Bleisilicat und einem Schmelzen auf Werkblei und kleine Mengen Bleistein als Roh- und Halbproducte, Flugstaub, Ofenbruch und Schlacken als Abfälle, von welchen nur die beiden erstgenannten zum Schmelzen ganz zurückgehen, während die letzteren nur soweit wieder verarbeitet werden, als sie mehr wie die zulässigen Procenttheile Metall enthalten.

Silber, Gold, Antimon, die gewöhnlichen Begleiter auch der reinsten Bleierze, gehen in das Werkblei, Kupfer u. a. in den bei reinen Erzen meist sehr armen und dabei spärlich auftretenden Stein, der, angesammelt, gelegentlich durch Rösten und Schmelzen im Gehalt concentrirt, d. h. gespurt wird, bis ein zur Kupferarbeit geeignetes

[1]) Mechernich, u. a. a. O.



Fig. 148.


Bleierze mit Spuren von Kupfer etc.
Durch mechanische Aufbereitung angereichert und zu gleichförmiger Korngrösse gebracht
Sinterrösten in Fortschauflungsöfen wesentlich zu kieselsaurem Blei
Geröstetes Erz
Flug-staub
Schmelzen in Schachtöfen mit Eisenschlacken und Kalkstein unter Zusatz aller aus dem Betriebe gelangenden nicht für sich verarbeitbaren bleioxydhaltigen Nebenproducte und Abfälle
Werkblei
Bleistein
Ofenbruch
Schlacke
Flugstaub
Durch Rösten und Schmelzen ein- auch mehr-fach gespurt
Soweit abgesetzt als hinlänglich bleiarm, sonst nochmals zugeschlagen
Zur Entsilberung
Kupferstein
Zur Kupferarbeit

Product entstanden ist, das als „Kupferstein" bezeichnet werden darf und meist verkauft wird, wenn nicht eigene anderweitige Betriebe seine Verarbeitung gestatten.

Dieses einfache Bild der ersten Metallgewinnung bei der Bleierzverarbeitung wird nur dann ein anderes, wenn die Erzvorkommnisse complicirter werden und wenn gewisse andere Metalle in stark hervortretender Weise an der Lagerstättenbildung der Bleierze Antheil genommen haben.

Das bei den verschiedenen Processen gewonnene Werkblei ist stets silber- und goldhaltig, und ein grosser Theil des Handelssilbers stammt von silberhaltigem Bleiglanze her. Früher oxydirte man das Werkblei auf Treibherden und erhielt so metallisches Silber und Bleioxyd, das durch Schmelzen mit Kohle in Schachtöfen oder Flammöfen wieder zu Blei reducirt wurde. In der Regel ist aber das gewöhnliche Werkblei arm an Silber; so enthält das vom Oberharz etwa 0,15 Proc., und sinkt der Gehalt auf 0,025 Proc., so ist die Treibarbeit nicht mehr lohnend.

Vor etwa 50 Jahren hat H. L. Pattinson ein jetzt fast ganz verschwundenes Verfahren eingeführt, um geringe Silbermengen auf eine einfache Weise abzuscheiden, oder vielmehr dieselben in einer kleineren Bleimenge zu concentriren. Es beruht darauf, dass, wenn man geschmolzenes, silberhaltiges Blei langsam abkühlt, sich Krystalle bilden, die viel ärmer sind, als der noch flüssige Theil. Durch Ausschöpfen der Krystalle, Wiedereinschmelzen und wiederholtes Krystallisiren gelangt man schliesslich zu einem $^2/_3$ bis $^7/_8$ des ursprünglichen Werkbleies betragenden Quantum von fast silberfreiem Blei, während die flüssig gebliebenen Antheile ein Reichblei von oft 2 Proc. Silber liefern, welches mit Vortheil der Treibarbeit unterworfen werden kann.

Pattinson's Verfahren fand sehr rasche Verbreitung, ist aber jetzt an verschiedenen Orten wieder aufgegeben worden, nicht weil es mangelhaft ist, sondern weil die von Karsten bereits 1842 entdeckte Zinkentsilberung vortheilhafter sich erwies. Wie schon erwähnt wurde, lassen sich Blei und Zink nicht in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen, sondern Blei nimmt nur 1,6 Proc. Zink, und letzteres nur 1,2 Proc. Blei auf. Karsten fand nun, dass Zink mit silberhaltigem Werkblei zusammengeschmolzen alles Silber daraus auszieht; es gelang ihm aber nicht, die Legirungen genügend zu trennen.

1850 nahm A. Parkes in England ein Patent, um Werkblei nach dem nämlichen Verfahren zu entsilbern, welches fast ausschliesslich jetzt betrieben wird. Das silberhaltige Zink, welches mit viel Blei gemischt ist, wird, nachdem es nahezu fest geworden, in Krusten von der Oberfläche des Bleies abgeschöpft und das letztere wiederholt so behandelt, bis es fast zink- und silberfrei geworden ist. Aus dem Silberschaume gewinnt man nun durch Schmelzen und Absaigern die grösste Menge des darin enthaltenen überschüssigen Bleies wieder

zurück und den Rückstand, das Zinksilber, behandelt man in verschiedener Weise, mit und ohne Rückgewinnung des Zinks. Von den vielen vorgeschlagenen Methoden der Reichschaum- oder Zinksilberverarbeitung stehen heute wesentlich zwei in Anwendung:

1. Die Destillation in Graphitretorten, wobei einerseits Zink wie in einem schlesischen Ofen (s. Zink) condensirt, andererseits aber Reichblei abgestochen wird, das zum Treiben geht.

2. Das Schmelzen mit Eisenschlacken, Kupfererzen u. s. w. in Rundöfen oder auch niederen Schachtöfen auf Reichblei und Kupferstein.

Weit mehr Schwierigkeit machte die Entfernung des Zinks aus dem entsilberten Armblei und dieselbe gelang erst, als Corduriés in Frankreich die Behandlung desselben durch überhitzten Wasserdampf erfunden hatte, wodurch sowohl Zink als auch Antimon neben Bleioxyd als Abstrich auf die Oberfläche des Metallbades treten, während reines Blei darunter zurückbleibt und unmittelbar Handelswaare ist.

Auch zur Oxydation des Reichschaumes kann man das Dämpfen verwenden und verwandelt denselben in weiche Oxyde, die dann ausser durch Destillation oder Verschmelzen auch noch durch Behandeln mit roher Schwefelsäure entzinkt werden und Zinksulfat neben silberreichen Rückständen geben, die man direct in dem Treibofen eintränken kann.

Ein sehr geistreicher Vorschlag Schnabel's, dieselben reichen Oxyde durch Ammoniak zu entzinken und aus der Zinklösung Zink als Carbonat auszufällen, ist nicht dauernd zur Ausführung gelangt.

Gold und Kupfer, die häufig im Werkblei vorkommen, legiren sich mit Zink leichter als das Silber; auf vielen Hütten behandelt man daher das Blei erst mit 0,16 Proc. Zink und erhält so einen goldhaltigen Kupferschaum, welcher in einem Falle enthielt:

Blei	89,46
Zink	5,78
Kupfer	4,52
Silber	0,243
	100,003.

Man setzt dann oft in mehreren Theilen das übrige Zink hinzu, dessen Gesammtmenge sich nach dem Silbergehalte des Werkbleies richtet und erhält einen Zinkschaum, welcher beispielsweise besteht aus:

Blei	91,05
Zink	5,21
Kupfer	3,50
Silber	0,238
	99,998 [1]).

[1]) Rammelsberg, Ber. Entw. chem. Industr. S. 935.

Oft gehen die letzten Portionen wieder in das Verzinken zurück und bei der Darstellung sehr reiner Kaufbleie, wie sie beispielsweise von den Glasfabriken verlangt werden, wird mit den Zinkzusätzen oft weiter gegangen als gewöhnlich.

Das Antimon, ein anderer steter Begleiter des Werkbleies, wurde beim alten Treibprocess als unreines Bleiantimoniat oder Abstrich abgeschieden, während man beim Pattinsoniren und Parkesiren anders verfahren muss. Man raffinirt in Flammöfen, ehe man zum Krystallisiren schreitet, wogegen man bei dem Verzinkungsprocesse Wasserdampf allein für die Entzinkung des Armbleies, und Wasserdampf mit Luftzutritt für die Entantimonung benutzt. Sehr unreine Werkbleie, z. B. überseeische Producte, verlangen meistens zwei Raffinationen, bevor krystallisirt oder verzinkt werden kann.

Die Abgänge der ersten Raffination wandern alsdann zum Rohschmelzen zurück, bezw. werden mit angekauften Erzen verschmolzen.

Trotz aller Vorsicht enthält das im Handel vorkommende Blei fast immer noch Antimon, Kupfer und Eisen, häufig Zink, Nickel, Wismuth und einen Silbergehalt, der zwischen 1 Theil in 40 000 bis 200 000 Theilen schwankt. Seit Einführung der Reinigung mit Wasserdampf hat allerdings die Reinheit des käuflichen Bleies sehr zugenommen. In dem raffinirten Blei der Lautenthaler Hütte z. B. fand Hampe 1870:

Antimon	0,0057	Proc.
Kupfer	0,0014	„
Eisen	0,0023	„
Zink	0,0008	„
Nickel	0,0007	„
Wismuth	0,0055	„
	0,0164	Proc.

Die fremden Metalle betrugen also nur 0,0164 Proc.

(330) Chemisch reines Blei stellte Stas auf folgende Weise dar[1]). Eine Lösung von Bleizucker wurde bei 40 bis 50° in einem Bleikessel mit dünnen Bleiblättern behandelt, um Silber und Kupfer zu fällen. Die filtrirte Lösung wurde dann in reine, sehr verdünnte Schwefelsäure gegossen, um Bleisulfat zu fällen, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak in Bleicarbonat verwandelt wurde. Ein Theil desselben wurde durch vorsichtiges Erhitzen in einer Platinschale in Bleioxyd verwandelt, und zu dem Rest so viel reine, verdünnte Salpetersäure zugesetzt, dass ein Theil ungelöst blieb. Zu der kochenden Lösung wurde dann das Oxyd hinzufügt, um noch Spuren von Eisen zu fällen, und die filtrirte Lösung in eine von kohlensaurem Ammoniak gegossen.

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg. 10, 294.

Das niedergeschlagene Bleicarbonat wurde durch Glühen mit Kaliumcyanid reducirt und das Metall nochmals mit diesem Salze in einem unglasirten Porcellantiegel geschmolzen, wobei es eine quecksilberähnliche convexe Oberfläche annahm.

Durch Schmelzen, theilweises Erstarren und Abgiessen des Flüssigen erhält man das Blei in regelmässigen Octaëdern oder in farnkrautartigen, dem krystallisirten Salmiak ähnlichen Zusammenhäufungen. Hängt man ein Stück Zink in eine Auflösung von Bleiacetat (Bleizucker), so scheidet sich das Blei in glänzenden Krystallblättern aus (Bleibaum). Nach Deville besitzt Blei bei sehr langsamer Abkühlung das specif. Gew. 11,254, dagegen durch Eingiessen in Wasser rasch abgekühlt, 11,363; hämmert man es, so erhält es Sprünge und wird specifisch leichter; aber wenn es nach keiner Seite ausweichen kann, erhöht sich das specif. Gewicht auf 11,388. Es ist weich, sehr zähe, lässt sich mit dem Messer schneiden und färbt auf Papier ab; man kann es leicht zu dünnen Platten walzen, aber nicht zu feinem Draht ausziehen. Durch wiederholtes Schmelzen wird es in Folge Beimengung mit sich bildendem Suboxyd hart und spröde; im Grossen entfernt man das Suboxyd durch Polen oder Umrühren mit einer Stange von frischem Holze, wobei sich Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche reducirend wirken. Auch Antimon, Zink, Wismuth, Arsen und Schwefel erhöhen seine Härte und Sprödigkeit.

Reines Blei ist sehr glänzend und bläulichweiss; bei der Elektrolyse von Bleinitrat erhielt Wöhler[1]) am negativen Pole Krystallblätter, welche die Farbe des Kupfers zeigten, an der Luft und in verdünnten Säuren unverändert blieben und sich in heisser Salpetersäure lösten, wobei das letzte Flitterchen kupferroth blieb.

Das Blei schmilzt bei 334° (Person), fängt bei heftiger Rothgluth zu verdampfen an und siedet zwischen 1450 und 1600° (Carnelley und Williams). Bei der Gewinnung des Bleies findet wegen dieser Flüchtigkeit immer ein gewisser Verlust statt, der indessen in neuester Zeit immer geringer geworden ist, während er früher oft gegen 20 Proc. des Metallgehaltes betragen haben soll.

Die Anwendung des Bleies zu den verschiedensten Zwecken ist allgemein bekannt. Sie ist dadurch bedingt, dass es sehr weich und biegsam ist, sich leicht löthen und schmelzen lässt und der Wirkung der Luft, des Wassers und vieler Säuren widersteht.

Man benutzt es in der Form von Blech, Röhren und Draht. Die dünnen Bleche, die für Schwefelsäurekammern und zum Ausschlagen von Gefässen, in welchen saure Flüssigkeiten eingedampft oder gekocht werden, dienen, werden durch das Knallgasgebläse an einander gelöthet. Sehr dünne Bleche oder Folien benutzt man zum Einhüllen von Thee, Schnupftabak und ähnlichen Substanzen. Um Bleiröhren

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 135.



ohne Naht darzustellen, presst man das geschmolzene Metall gewöhnlich mittelst hydraulisch angetriebener Pressen mit Differentialkolben durch eine ringförmige Oeffnung und in der Art, dass es nur im erstarrten Zustande austritt. Bleidraht ist wenig fest, aber da er sich auch in feuchter Luft wenig oxydirt, benutzt man ihn an Stelle der Bindfaden in feuchten Räumen. Dicke Bleidrähte oder Stäbe verwendet man zum Pressen von Flintenkugeln, und Bleischrot erhält man aus arsenhaltigem Blei, welches man in geschmolzenem Zustande von Thürmen herab oder in verlassene Grubenschächte hinunter durch siebförmige Oeffnungen aus einer Höhe von 40 bis 50 m in Wasser fallen lässt.

Blei und Sauerstoff.

(331) Bleisuboxyd, Pb_2O, entsteht, wenn man oxalsaures Blei bei Luftabschluss nicht über 300° erhitzt (Dulong):

$$2PbC_2O_4 = Pb_2O + CO + 3CO_2.$$

Es ist ein schwarzes, mattes oder sammetglänzendes Pulver, welches unter Luftabschluss geglüht in Metall und Monoxyd zerfällt. Schmilzt man Blei an der Luft, so überzieht es sich zuerst mit einer grauen Haut, welche nach Berzelius ebenfalls aus dem Suboxyd besteht. Nach Einigen ist das Suboxyd nur ein inniges Gemisch von fein vertheiltem Blei und Oxyd, wogegen spricht, dass Quecksilber kein Blei und eine kochende Zuckerlösung kein Oxyd, welches darin leicht löslich ist, aufnimmt. Nach dem Glühen dagegen zieht verdünnte Essigsäure oder Zuckerlösung Bleioxyd aus und Blei bleibt in Netzform zurück.

Bleimonoxyd, PbO. Diese Verbindung ist schon lange bekannt, da sie sich beim längeren Erhitzen des Bleies an der Luft bildet und deshalb auch bei verschiedenen metallurgischen Processen entsteht; sie wird bei älteren Schriftstellern unter dem Namen *plumbum ustum*, *scoria plumbi*, *scoria argenti*, *galena*, *μολύβδαινα*, *λιθάργυρος* u. s. w. erwähnt, da man glaubte, dass je nach der Bildungsweise verschiedene Körper entständen.

Wenn man Blei an der Luft zum Verdampfen erhitzt, so verbrennt es mit weissem Licht zu diesem Oxyd (Bleiblumen, *Flores Plumbi*), welches sich auch bildet, wenn man das Metall an der Luft schmilzt und unter beständigem Abziehen der grauen Haut zum schwachen Glühen erhitzt; es bildet sich gelbgraue Bleiasche, die ein Gemisch von Blei mit dem Oxyd ist und bei längerem Erhitzen in gelbes Oxyd oder Massicot übergeht, das bei Rothgluth schmilzt und zu einer schuppig krystallinischen Masse von Bleiglätte erstarrt, welche bald eine mehr gelbliche Farbe (Silberglätte), bald eine mehr röthliche Farbe (Goldglätte) hat.

Krystallisirtes Bleioxyd kommt als Mineral in Veracruz vor (Nöggerath). Künstlich erhält man es in Krystallen beim langsamen

Abkühlen der Bleiglätte; es bildet rhombische Octaëder, die man auch in Ofenbrüchen beobachtet hat (**Mitscherlich**).

Wie **Geuther** gefunden hat, ist es dimorph. Das rhombische, gelbe Oxyd erhält man in grossen Krystallblättern, wenn man Bleihydroxyd in kochender, concentrirter Kalilauge löst und langsam erkalten lässt. Es hat bei 15° das specif. Gew. 9,29. Lässt man dagegen die Lösung sich nur sehr allmälig abkühlen, so erhält man mennigerothe bis granatrothe, tetragonale Krystalle vom specif. Gew. 9,125, welche, bis nahe zum Schmelzpunkte erhitzt, in die gelbe Modification übergehen [1]).

Geuther hält das rothe Bleioxyd für ein Polymeres des gelben und giebt demselben die Formel Pb_3O_3, entsprechend den Structurformeln:

$$Pb\begin{array}{l}\diagup O-Pb\diagdown\\ \diagdown O-Pb\diagup\end{array}O$$

und

$$\begin{array}{l}Pb\begin{array}{l}\diagup O-Pb\diagdown\\ \diagdown O-Pb\diagup\end{array}\\ Pb\begin{array}{l}\diagup O-Pb\diagdown\\ \diagdown O-Pb\diagup\end{array}\end{array}\begin{array}{l}O\diagdown\\ O\diagup\end{array}O$$

Von Kohlenoxyd wird das Oxyd schon bei 100° und von Wasserstoff bei 310° zu Metall reducirt. Es findet ausgedehnte Anwendung in der Technik zur Fabrikation von Krystallglas, Glasur für Thonwaaren, Darstellung von Mennige, Bleizucker, Bleinitrat, Bleiweiss, Bleipflaster und Oelfirnissen. Die käufliche Bleiglätte enthält Kohlendioxyd und Wasser, die sie aus der Luft aufgenommen hat, und welche man durch Erhitzen entfernen kann; manchmal kommt auch etwas Eisenoxyd und Kupferoxyd darin vor; letzteres lässt sich durch Ammoniak ausziehen.

Bleihydroxyd, $Pb_2O(OH)_2$ oder HO.Pb.O.Pb.OH,

$$\begin{array}{l}Pb\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown O\end{array}\\ Pb\begin{array}{l}\diagup\\ \diagdown OH\end{array}\end{array}$$

entsteht durch Einwirkung von kohlensäurefreier Luft und Wasser auf das Metall und durch Fällen eines Bleisalzes mit Ammoniak oder einem fixen Alkali als weisser Niederschlag. Mischt man 100 Raumtheile einer bei 16° gesättigten Lösung von krystallisirtem, basischem Bleiacetat, $Pb_3O_2(C_2H_3O_2)_2$, mit 50 Raumtheilen ausgekochtem, kaltem Wasser und einem Gemische von 20 Raumtheilen Ammoniak und 30 Thln. ausgekochtem Wasser und lässt die Lösung in einer verschlossenen Flasche bei 20 bis 25° stehen, so scheiden sich glänzende Octaëder, $Pb_3O_2(OH)_2$,

$$\begin{array}{l}Pb\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown O\end{array}\\ Pb\begin{array}{l}\diagup\\ \diagdown O\end{array}\\ Pb\begin{array}{l}\diagup\\ \diagdown OH\end{array}\end{array}$$

aus (**Payen**).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 56.

Das Bleihydroxyd fängt bei 130° an, Wasser abzugeben und verwandelt sich bei 145° vollständig in das Oxyd. Die Hydroxyde sowie das Oxyd bläuen feuchtes, rothes Lackmuspapier, da sie etwas in Wasser löslich sind. Mit Alkalien, alkalischen Erden und anderen Metalloxyden schmilzt Bleioxyd zu Gläsern zusammen, weshalb es Thontiegel stark angreift. Bleioxyd, sowie dessen Hydroxyde lösen sich auch in Kalilauge, Natronlauge, Kalk- und Barytwasser zu gelben Flüssigkeiten. Die Kalkverbindung ist in Wasser wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten in weissen Nadeln aus (Berthollet, Karsten).

Bleisesquioxyd, Pb_2O_3, entsteht, wenn man zu einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge vorsichtig eine Lösung von Natriumhypochlorit setzt (Winkelblech) oder eine Auflösung von Mennige in Essigsäure durch sehr verdünntes Ammoniak fällt. Es ist ein rothgelbes, amorphes Pulver, welches bei 150° getrocknet noch Wasser enthält; Säuren zerlegen es in das Monoxyd und Dioxyd und es ist daher als eine Verbindung beider anzusehen (siehe unten).

Rothes Bleioxyd oder Mennige, Pb_3O_4, war schon Plinius unter dem Namen „minium“ bekannt, und er, wie auch Dioskorides geben an, dass man es aus Bleiweiss darstelle: „cerussa, si coquatur, rufescit“. Es wurde aber längere Zeit mit Zinnober verwechselt; bei Geber aber bedeutet „*minium*“ bestimmt das rothe Bleioxyd: „*plumbum aduritur et fit minium*“.

Die Mennige wird im Grossen gewonnen aus reinem, fein gemahlenem und geschlämmtem Massicot oder reinem Bleiweiss, welche bei Luftzutritt in Muffeln so stark erhitzt werden, dass deren Kanten eben rothglühend erscheinen. Um ein schön feuriges Präparat zu erhalten, muss das Erhitzen etwa 20 Stunden andauern; die Schönheit der Farbe ist nicht bloss durch die Aufnahme von Sauerstoff bedingt, sondern hängt namentlich von einem gewissen molecularen Zustande des Präparats ab, welcher sich bei einer bestimmten Temperatur bildet.

Mennige ist ein scharlachrothes, krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen erst violett und dann schwarz wird, beim Erkalten aber wieder die ursprüngliche Farbe annimmt, und beim Glühen unter Verlust von Sauerstoff in das Monoxyd übergeht. Ihr specif. Gew. ist 8,6 bis 9,1. Die käufliche Mennige enthält freies Monoxyd; man benutzt sie als Anstrichfarbe und zur Darstellung von Bleiglas; für letzteren Zweck muss sie sehr rein sein, weshalb man dazu die aus Bleiweiss gewonnene vorzieht.

Nach den Untersuchungen von Julius Löwe (Dingl. polyt. Journ. 1889, S. 271, 472) enthält die Mennige neben freiem Bleioxyd auch Bleicarbonat. Zur Entfernung desselben behandelt man die Mennige mit einer 10- bis 12 proc. Lösung von Bleinitrat. Löwe fand in der gereinigten Mennige 24,4 bis 25,7 Proc. Bleidioxyd und leitet derselbe hieraus die Formel Pb_4O_5 ab und nimmt an, dass das Bleidioxyd in der Mennige die Rolle einer Säure spielt. Hiernach wäre die Verbin-

dung als ein zweibasisch bleisaures Salz, entsprechend der Formel $3\,PbO.PbO_2$, aufzufassen. Acceptirt man für die Mennige die Formel Pb_3O_4 anstatt Pb_4O_4, so bildet die Mennige ein einbasisch bleisaures Salz von der Zusammensetzung $2\,PbO.PbO_2$. Das von Debray erhaltene Bleisesquioxyd würde alsdann das neutrale bleisaure Salz, $PbOPbO_2$, bilden.

(332) Bleidioxyd, PbO_2. Scheele beobachtete, dass Mennige durch Chlorwasser dunkel gefärbt wird und Priestley fand, dass Salpetersäure dasselbe bewirkt. Das braune Bleioxyd wurde dann von Proust und Vauquelin weiter untersucht.

Das Bleiperoxyd, wie diese Verbindung auch genannt wird, kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Am einfachsten gewinnt man es durch Behandlung von Mennige mit verdünnter Salpetersäure:

$$Pb_3O_4 + 4\,HNO_3 = PbO_2 + 2\,Pb(NO_3)_2 = 2\,H_2O.$$

Ferner entsteht es durch Einwirkung von Chlor auf Bleisalze in Gegenwart von Alkalien (Wöhler), oder wenn man die Lösung eines Bleisalzes mit einem alkalischen Hypochlorit erhitzt (Böttger):

$$PbO + NaOCl = PbO_2 + NaCl.$$

Nach Fehrmann bildet sich ein sehr reines Präparat, wenn man zu einer concentrirten, auf 50 bis 60^0 erwärmten Lösung von Bleichlorid eine Chlorkalklösung setzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht [1]).

Unterwirft man die heisse Lösung von Bleinitrat, welcher ein Ueberschuss von Salpetersäure hinzugefügt wurde, der Einwirkung des galvanischen Stromes (1,5 Amp. pro 100 qcm Oberfläche), so tritt an der positiven Elektrode Ausscheidung von Bleidioxyd auf.

Auf trockenem Wege erhält man es, wenn man 4 Thle. Bleioxyd mit 1 Thl. Kaliumchlorat und 8 Thln. Salpeter zusammenschmilzt (Liebig und Wöhler). Bleioxyd wird auch durch Ozon und Wasserstoffdioxyd zu Peroxyd oxydirt.

Es kommt in der Natur als Schwarzbleierz oder Plattnerit in eisenschwarzen, sechsseitigen Säulen, mit dem specif. Gew. 9,4, vor. Das künstlich erzeugte bildet manchmal schwarzbraune, sechsseitige Täfelchen, gewöhnlich aber ein dunkelbraunes Pulver, welches das specif. Gew. 8,9 bis 9,2 hat.

Beim Glühen zerfällt es in Sauerstoff und Monoxyd, und dem Lichte ausgesetzt verliert es Sauerstoff und geht in Mennige über. Es wirkt sehr kräftig oxydirend; reibt man es mit $^1/_6$ seines Gewichtes Schwefel zusammen, so tritt lebhafte Verbrennung ein, und mit wässeriger unterphosphoriger Säure bildet es Bleiphosphat. Leitet man Schwefeldioxyd darüber, so entsteht unter Erglühen Bleisulfat, und mit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1882.

Stickstoffperoxyd verbindet es sich zu Bleinitrat. Es entzündet auch beim Zusammenreiben viele organische Säuren und andere Kohlenstoffverbindungen. Mit Salzsäure bildet es freies Chlor und Bleichlorid.

Bleiperoxyd findet Verwendung als Oxydationsmittel, wie bei der Analyse schwefelhaltiger organischer Körper, um das Schwefeldioxyd von Kohlendioxyd zu trennen. Ein Gemisch von Bleinitrat und Peroxyd, das man durch Eindampfen von Mennige mit Salpetersäure erhält, wird unter dem Namen „oxydirte Mennige" in der Fabrikation von Zündwaaren benutzt.

Einigen Säuren gegenüber verhält sich das Dioxyd als schwach basisches Oxyd; so löst es sich in mässig concentrirter Phosphorsäure zu einer farblosen, stark oxydirenden Flüssigkeit, welche beim Kochen unter Abgabe von Sauerstoff zersetzt wird. Auf der andern Seite kann es auch die Rolle einer Säure spielen.

Das Hydroxyd oder die Bleisäure, $PbO(OH)_2$, $Pb\begin{cases}=O\\-OH\\-OH\end{cases}$, setzt sich am positiven Pol bei der Elektrolyse gewisser Bleisalze ab. Man erhält es als einen blauschwarzen, glänzenden Körper, wenn man eine etwas freies Natron enthaltende Lösung von Bleinatriumtartrat durch eine aus wenigen Daniell'schen Zellen bestehende Batterie, deren positiver Pol ein Platinblech ist, zersetzt.

Kaliumplumbat, $K_2PbO_3 + 2H_2O$, wurde von Fremy[1]) in Krystallen erhalten, als er die wässerige Lösung einer Schmelze von Aetzkali und Bleiperoxyd im luftleeren Raume verdampfen liess. Die Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge der entsprechenden Plumbate; Calciumplumbat entsteht auch, wenn man ein Gemisch von Bleinitrat, Kalk und Chlorkalk längere Zeit auf 57° erwärmt (Crum).

Das Bleisesquioxyd und die Mennige sind ebenfalls als Salze der Bleisäure zu betrachten; das erste ist das normale und das zweite ein basisches Plumbat:

$$O{=}Pb\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}Pb \qquad\qquad O{=}Pb\begin{matrix}\diagup O{-}Pb \diagdown\\ \diagdown O{-}Pb \diagup\end{matrix}O$$

Salze des Bleies.

(333) Bleichlorid, $PbCl_2$. Dioskorides erwähnt schon, dass Silberglätte mit Steinsalz und warmem Wasser weiss werde; nach Entdeckung des Silberchlorids, das Hornsilber genannt wurde, gab man der analogen Bleiverbindung den Namen Hornblei oder *plumbum corneum*. Das Bleichlorid findet sich an Vulcanen als Mineral, welches Cotunnit genannt wird.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 12, 490.

Chlor verbindet sich mit Blei langsam und ohne Feuererscheinung; verdünnte Salzsäure greift das Metall nur bei Zutritt von Luft an; die kochende, concentrirte Säure löst es aber unter Wasserstoffentwickelung. Bleichlorid entsteht leicht durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd oder Carbonat, sowie durch Fällen einer nicht zu verdünnten Lösung eines Bleisalzes mit einem löslichen Chlorid oder Salzsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag.

Es löst sich bei 12,5° in 135 und bei Siedehitze in weniger als 30 Thln. Wasser und krystallisirt beim Erkalten in rhombischen, seideglänzenden Nadeln, die das specif. Gew. 5,8 haben. In verdünnter Salzsäure und in Lösungen von Chloriden ist es viel weniger, und in concentrirter Salzsäure leichter löslich, als in reinem Wasser. Die letztere Lösung wird daher durch Zusatz von Wasser, und die wässerige durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Ueber die Wirkung der Salzsäure auf die Löslichkeit des Bleichlorids hat R. Engel Versuche angestellt (Bull. Soc. Chim. [3] 1, 694). In Alkohol von 94 Proc. ist es unlöslich, und in wässerigem Alkohol löst es sich nur schwierig und um so leichter, je mehr Wasser er enthält. Die Acetate und Thiosulfate der Alkalimetalle nehmen es leicht auf.

Setzt man Kalkwasser zu einer heissen, verdünnten Lösung von Bleichlorid, so erhält man einen blendend weissen Niederschlag von $Pb(OH)Cl$, welcher viel Deckkraft besitzt und zum Anstreichen unter dem Namen Pattinson's Bleiweiss benutzt wird.

Colloidales Bleidichlorid entsteht nach van der Velde (Chem.-Zeitg. 17, 1908), wenn man Lösungen von 379 g Bleizucker und 117 g Chlornatrium, in je einem Liter Wasser gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig mischt. Es bildet sich vorwiegend colloidales Bleichlorid, neben etwas krystallinischem Chlorblei.

Bei Luftabschluss schmilzt das Chlorblei bei 710°, und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen Masse. Es siedet zwischen 861 und 954° (Carnelley und Williams) und giebt einen Dampf, welcher bei 1070° das specif. Gew. 9,64 hat[1]). Glüht man es an der Luft, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so entsteht das basische Chlorid, $PbCl_2 + PbO = ClPb—O—PbCl$, welches auch natürlich als Matlockit vorkommt, während das Mineral Mendipit, $PbCl_2 + 2PbO = ClPb—O—Pb—O—PbCl$, ist. Dreifach basisches Bleichlorid, $PbCl_2 + 3PbO$, erhält man nach Berzelius, wenn man eine Lösung von Bleichlorid durch Ammoniak fällt; dasselbe ist wasserhaltig und entsteht auch, wenn man Bleioxyd mit einer Kochsalzlösung erwärmt (Scheele), wobei sich Aetznatron bildet. Turner nahm 1787 ein Patent, um durch diese Reaction Aetznatron darzustellen und fand, dass der weisse Rückstand beim Glühen wasserfrei und gelb wird; dieses wasserfreie Oxychlorid ist unter dem Namen Turner's Gelb

---

[1]) Roscoe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1196.



oder Patentgelb bekannt. Vauquelin zeigte dann, dass durch Zusammenschmelzen von Bleichlorid und Bleioxyd ebenfalls eine gelbe Farbe entsteht. Das Casseler Gelb wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Massicot oder Mennige mit einem Theile Salmiak und hat annähernd die Zusammensetzung $PbCl_2 + 7 PbO$; beim langsamen Erkalten der Schmelze krystallisirt es in Würfeln [1]).

Bleitetrachlorid, $PbCl_4$. Millon (Journ. pharm. [2] 28, 299) machte zuerst die Beobachtung, dass ein höher chlorirtes Product entsteht, wenn man Bleidioxyd in kalter, concentrirter Salzsäure auflöst. Die erhaltene Lösung zersetzt sich mit Wasser, unter Ausscheidung von Bleidioxyd. Nickles (Ann. Chim. Phys. [4] 10, 323) sättigte eine concentrirte Lösung von Calciumchlorid und Bleichlorid mit Chlor und ermittelte die Zusammensetzung der Lösung $PbCl_4 + 16 CaCl_2$. Das erste feste Doppelsalz des Bleitetrachlorids erhielt Nikolhukin (Journ. d. russ. phys. Ges. 1885, S. 207), ohne indess die Zusammensetzung zu bestimmen. A. Classen und B. Zahorski (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, S. 100) zeigten, dass diese Verbindung in grosser Menge erhalten werden kann, wenn man die Lösung von Bleichlorid in rauchender Salzsäure mit flüssigem Chlor versetzt und dann partiell mit Chlorammonium fällt. Die Analyse führte zu der Formel $2 PbCl_4 . 5 NH_4Cl$. Friedrich erhielt durch Einwirkung von Chlorgas auf eine Lösung von Bleichlorid in rauchender Salzsäure und nachheriges Fällen mit 10 Proc. Chlorammonium ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $PbCl_4 . 2 NH_4Cl$ (entsprechend dem Zinntetrachlorid-Chlorammonium) und bestreitet die Existenz des ersteren Salzes. W. Goebbels (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 164, 792) hat indess nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Lutidinchlorhydrat auf Bleitetrachlorid zwei verschiedene Verbindungen entstehen können, von welchen die eine dem Friedrich'schen, und die andere dem Classen'schen Doppelsalze entspricht. Derselbe hat weiter festgestellt, dass auch beide Chlorammonium-Doppelsalze existiren [2]).

Die Isolirung des Bleitetrachlorids selbst ist Friedrich (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 1434) aus dem oben erwähnten Doppelsalze gelungen. Trägt man dasselbe nach und nach in abgekühlte concentrirte Schwefelsäure ein, so scheidet das Bleitetrachlorid sich in Form eines gelblichen Oeles ab, welches bei — 15° erstarrt. Das specifische Gewicht desselben beträgt 3,18 bei 0°. Dasselbe ist im Chlorstrome, bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, theilweise destillirbar,

[1]) Ueber Cäsium und Kaliumbleihalogenide vergl. H. L. Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, S. 195, und Hertz, Amer. Chem. Journ. 1892, p. 14, 107. Ueber Ammoniumbleihaloide: H. L. Wells und W. R. Johnston, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 117 bis 127. Ueber Rubidiumbleihalogenide, ibid. 4, 128. Ueber eigenthümliche Halogenverbindungen von Kalium und Blei: Wells, ibid. 4, 346. — [2]) Ueber einige Doppelsalze des Bleitetrachlorids vergl. auch Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 335.



bei 105° tritt, unter Explosion, Zersetzung in Bleidichlorid und Chlor ein. Beim Vermischen mit wenig Wasser entsteht ein Hydrat, welches sich leicht zersetzt; mit vielem Wasser entsteht neben Salzsäure unlösliches Bleidioxyd.

Bleibromid, $PbBr_2$, ist dem Chlorid in fast allen Stücken sehr ähnlich; bei Luftabschluss schmilzt es bei 499° zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer farblosen, hornartigen Masse erstarrt; schmilzt man es an der Luft, so geht es in das Oxybromid, Pb_2OBr_2, über, das nach dem Erkalten eine perlglänzende, gelbe Masse bildet.

Bleijodid, PbJ_2. Jodwasserstoff löst Blei leicht auf und aus der heissen, concentrirten Lösung scheidet sich das Jodid in schönen, gelben Krystallen aus (Deville). Versetzt man die Lösung eines Bleisalzes mit einem löslichen Jodid, so bildet sich ein gelber Niederschlag von Bleijodid; derselbe löst sich in 1235 Thln. kalten und 194 Thln. kochenden Wassers zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten das Jodid in glänzenden, goldgelben, biegsamen Blättchen abscheidet, die das spec. Gew. 6,1 haben. Beim Erhitzen färbt es sich rothgelb, dann ziegelroth und zuletzt braunschwarz und schmilzt bei 383° zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die zu einer gelben Masse erstarrt. Wie das Chlorid und Bromid bildet es leicht basische Salze.

Die dem Bleitetrachlorid analoge Jodverbindung ist noch nicht isolirt worden. Durch Einwirkung von Jodkalium auf Bleitetrachlorid-Chinolinchlorhydrat erhielten A. Classen und B. Zahorski (loc. cit.) eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung $PbJ_4 . 2C_9H_7N . HJ$ und durch Einwirkung von Bromkalium eine Verbindung

$$PbBr_4 . 2C_9H_7N . HJ.$$

Bleifluorid, PbF_2, ist ein weisses Pulver, das man durch Erhitzen von Bleioxyd mit Flusssäure oder Fällen eines Bleisalzes mit einem löslichen Fluorid erhält; es ist in Wasser und Flusssäure fast unlöslich, löst sich aber in Salzsäure und Salpetersäure. Behandelt man es mit Ammoniak, so entsteht ein in Wasser etwas leichter lösliches, basisches Fluorid. Fällt man eine Lösung von Bleichlorid und Natriumfluorid, so entsteht ein Niederschlag von PbClF, der in Wasser wenig, aber ohne Zersetzung löslich ist (Berzelius). Durch Einwirkung von Fluorwasserstoff oder Fluorwasserstoff-Fluorkalium erhielt B. Brauner (Lond. Chem. Soc. Chem. News 69, 200) das Fluoplumbat, $3KF . HFl . PbF_4$, in Form von farblosen Nadeln. Durch Erhitzen auf 230° verliert das Salz Fluorwasserstoff und entwickelt bei höherer Temperatur Fluor. Concentrirte Schwefelsäure soll das Bleitetrafluorid, PbF_4, aus demselben abscheiden.

Brauner erhielt durch Einwirkung von Fluorwasserstoff und Fluorwasserstoff-Fluorkalium auf Bleidioxyd das Bleitetrafluorid-Kaliumfluorid: $PbF_4 . 3KF . HFl$.



Bleichlorit, $Pb(ClO_2)_2$, entsteht durch Fällen einer beinahe neutralen Lösung von Calciumchlorit mit Bleinitrat. Das Salz bildet schwefelgelbe Krystallschuppen, welche sich, auf 100° erwärmt, nach einiger Zeit unter Explosion zersetzen (Schiel[1]). Reibt man es mit Schwefelblumen zusammen, so entzündet es sich.

(334) **Bleisulfat**, $PbSO_4$, findet sich als Bleivitriol oder Vitriolbleierz in durchsichtigen oder durchscheinenden, mit Schwerspath isomorphen Krystallen, oder auch in Pseudomorphosen von Bleiglanz. Als weissen, krystallinischen Niederschlag erhält man es durch Fällen eines Bleisalzes mit Schwefelsäure oder einem Sulfat. Ueberschichtet man eine Lösung von Kaliumsulfat mit Wasser und hängt in die obere Schicht einen Platindraht, an dem Bleichlorid angeschmolzen ist, so bilden sich allmälig Krystalle von Bleivitriol (Manross[2]). Es hat das specif. Gew. 6,2 bis 6,3, schmilzt ohne Zersetzung in der Glühhitze und löst sich in 22 800 Thln. kalten Wassers und 36 504 Thln. verdünnter Schwefelsäure (Fresenius), während die concentrirte Säure bis zu 6 Proc. aufnehmen kann. Es löst sich auch in erwärmtem Ammoniak und Kalilauge, sowie in Ammoniumsalzen, namentlich im Acetat; Calciumacetat und verschiedene andere Salze nehmen es ebenfalls auf, und heisse Salzsäure löst es unter Bildung von Bleichlorid.

Bringt man eine dicke Schicht eines Breies aus Bleisulfat und Wasser zwischen zwei Zinkplatten und stellt das Ganze in eine Kochsalzlösung, so wird das Blei reducirt, und man erhält nach etwa 10 Tagen eine schwammige Masse von Bleikrystallen, welche sich beim Pressen verdichtet und daher zum Abformen von Medaillen u. s. w. verwendet werden kann. Im trockenen Zustande verglüht der nicht gepresste Bleischwamm leicht von selbst an der Luft zu Bleioxyd.

Kocht man Bleisulfat mit concentrirter Schwefelsäure, so setzt sich beim Erkalten das normale Salz in Krystallen ab und aus der Mutterlauge krystallisirt beim langsamen Zutreten von Feuchtigkeit das saure Sulfat, $PbH_2(SO_4)_2 + H_2O$, oder

$$SO_2 <\begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \quad \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > Pb, \quad SO_2 <\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$$

welches dem entsprechenden Baryumsalze gleicht.

Behandelt man das normale Salz mit Ammoniak, so entsteht das basische Sulfat, $PbSO_5O<\begin{matrix} Pb-O \\ Pb-O \end{matrix}>SO_2$, welches man auch durch Fällen von basisch ameisensaurem Blei mit einer heissen, überschüssigen Lösung von Natriumsulfat in mikroskopischen Nadeln erhält (Barfoed).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 109, 321. — [2]) Ibid. 82, 360.



Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, wird von **Libavius** unter dem Namen *calx plumbi dulcis* erwähnt: „Fit per aquam fortem comminuto plumbo affusam vase in aqua frigida locate. Fit instar crystallorum.“ Blei löst sich langsam in warmer, verdünnter Salpetersäure auf. Im Grossen gewinnt man das Nitrat, welches auch **Bleisalpeter** genannt wird, durch Auflösen von Bleiglätte in heisser, verdünnter Salpetersäure vom specif. Gew. 1,35 und lässt die Lösung, deren specifisches Gewicht jetzt etwa 1,6 ist, in Thontöpfen oder in Steintrögen erkalten, wobei sich das Salz in milchweissen, regelmässigen Octaëdern oder deren Combination mit Rhombendodekaëdern absetzt. Lässt man seine kalte Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man es in durchsichtigen Krystallen (**Knop**). Es hat das specif. Gew. 4,5 und löst sich in Wasser unter Temperaturerniedrigung. 100 Thle. Wasser lösen (**Kremers**):

	0°	10°	25°	45°	65°	85°	100°
$Pb(NO_3)_2$	38,7	48,3	60,6	80,0	101,0	120,4	138,9

In starkem Alkohol ist es kaum und in wässerigem nur wenig löslich; aus der wässerigen Lösung wird es durch Salpetersäure gefällt. Es schmeckt zusammenziehend und süsslich, verpufft schwach auf glühenden Kohlen und beim Zusammenreiben mit Schwefel.

Man benutzt es vielfach in der Färberei und Kattundruckerei und zur Darstellung von Farbenbeizen, Chromgelb u. s. w. Kocht man das normale Salz mit dem gleichen Gewichte Bleioxyd und Wasser, so erhält man beim Erkalten Krystalle des einfach basischen Nitrats, $Pb(NO_3)OH$, welches schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist. Glüht man es gelinde, so geht es in Mennige über. Fällt man eine Lösung des normalen Salzes mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak und erwärmt die Flüssigkeit unter Zusatz von normalem Salze, bis der Ammoniakgeruch fast verschwunden ist, in einer verschlossenen Flasche, so entsteht das Salz $2Pb(NO_3)OH + PbO$, das aus kochendem Wasser in kleinen Prismen krystallisirt. Bei einem Ueberschusse von Ammoniak entsteht $Pb(NO_3)OH + 2PbO$, als weisses Pulver, das wie das vorhergehende schwach zusammenziehend schmeckt.

Durch Einwirkung einer Lösung von Bleinitrat auf Blei entsteht nach **Senderens** (Bull. Soc. Chim. 1894 [3], p. 11) Bleiorthonitrat von der Zusammensetzung $(NO_4HPb)_3 + H_2O$, entsprechend dem Bleiorthophosphat. Das Salz bildet monokline Krystalle.

Durch Erhitzen einer concentrirten Lösung (1 : 1) von Bleinitrat auf 310 bis 320° in zugeschmolzenem Rohre erhielt **Athanasesco** (Bull. Soc. Chim. **13**, 175) prismatische Krystalle von der Zusammensetzung:

$$O{=}N\begin{cases}O.PbOH\\O\end{cases} \quad \text{oder} \quad O{=}N\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>Pb\,;\; N{-}OH$$

Durch fortgesetzte Einwirkung von 200 ccm concentrirtem Ammoniak auf 50 g gepulvertes Bleinitrat erhielt derselbe ein basisches Nitrat von der Zusammensetzung:

$$
\begin{array}{l}
O{=}N\begin{cases} O.PbOH \\ OH \\ O.Pb \end{cases}\!\!>O. \\
O{=}N\begin{cases} O.Pb \\ OH \\ O.PbOH \end{cases}
\end{array}
$$

Bleinitrit, $Pb(NO_2)_2$, erhält man am einfachsten durch Zersetzung von Silbernitrit mit Bleichlorid und Concentration der Lösung im Vacuum; es bildet gelbe Krystalle, welche leicht in Wasser löslich sind. Dampft man seine Lösung durch Erwärmen ein, so entweicht Stickstofftrioxyd und es entsteht ein basisches Salz.

Wenn man Bleinitrat mit Bleiblech und Wasser einige Stunden auf 75° erwärmt, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der sich beim Erkalten das basische Doppelsalz $Pb(NO_3)OH + Pb(NO_2)OH$ in glänzend gelben Blättern oder flachen Nadeln ausscheidet. Proust, welcher diese Verbindung zuerst erhielt, sah sie als salpetersaures Bleisuboxyd an, und Berzelius hielt sie für das einfach basische Nitrit. Kocht man seine Lösung mit Blei und viel Wasser, so erhält man beim Erkalten orangegelbe Säulen von $Pb(NO_2)_2 + Pb(NO_3)_2 + 5\,PbO + 3\,H_2O$, welches Salz früher untersalpetersaures Bleioxyd genannt wurde. Wenn man Bleinitrat mit der $1^1/_2$fachen Gewichtsmenge von Blei und 50 Thln. Wasser 12 Stunden lang in einem langhalsigen Kolben kocht, so erhält man blassrothe Nadeln des basischen Nitrits, $Pb(NO_2)_2 + 3\,PbO + H_2O$. Ausser diesem kennt man noch verschiedene andere basische Nitrite des Bleies.

(335) **Phosphate des Bleies.** Wenn man gewöhnliches phosphorsaures Natron mit Bleizucker fällt, so entsteht ein weisser Niederschlag von normalem **Bleiorthophosphat**, $Pb_3(PO_4)_2$. Fällt man eine kochende Lösung von Bleinitrat mit Phosphorsäure, so erhält man einen krystallinischen, glänzend weissen Niederschlag von $HPbPO_4$. Dasselbe Salz erhält man in Krystallnadeln, wenn man Bleipyrophosphat mit Wasser auf 250° erhitzt. Das Pyrophosphat und die Metaphosphate des Bleies sind weisse Niederschläge.

Die mit Apatit isomorphen Mineralien:

Pyromorphit, $Pb_3(PO_4)_2 + Pb_2\begin{cases}PO_4\\Cl\end{cases}$,

Polysphärit, $(PbCa)_3(PO_4)_2 + (PbCa)_2\begin{cases}PO_4\\Cl\end{cases}$,

Mimetesit, $Pb_3(AsO_4)_2 + Pb_2\begin{cases}AsO_4\\Cl\end{cases}$,

Kampylit, $Pb_3[(AsP)O_4]_2 + Pb_2\begin{cases}(AsP)O_4\\Cl\end{cases}$,

enthalten gewöhnlich einen Theil des Chlors durch Fluor ersetzt [1]).

[1]) Ueber Phosphite und Pyrophosphite des Bleies vergl. L. Amat, Compt. rend. 1890, p. 110, 901.

Borate des Bleies. Durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Bortrioxyd mit 3 Mol. Bleioxyd erhält man ein gelbes, weiches Glas, das unter heissem Oel erweicht; nimmt man das Doppelte an Bortrioxyd, so ist das Glas härter und weniger gefärbt, und bei der dreifachen Menge wird ein fast farbloses Glas erhalten, welches so hart wie Flintglas ist, und das Licht stärker bricht als das letztere (Faraday [1]). Fällt man ein Bleisalz mit Borax, so entsteht ein Niederschlag von $Pb_2B_6O_{11} + 4H_2O$; erwärmt man ihn mit starkem Ammoniak, so verwandelt es sich in ein schweres, weisses Pulver von $PbB_2O_4 + H_2O$, und kocht man den Niederschlag mit Borsäurelösung, so bildet sich ein amorphes Pulver von $PbB_4O_7 + 6H_2O$.

Silicate des Bleies. Bleioxyd schmilzt mit Kieselsäure in verschiedenen Verhältnissen zu einer klaren, gelben, das Licht stark brechenden Masse zusammen. Bleisilicat bildet einen Bestandtheil des Flintglases und Krystallglases.

(336) Carbonate des Bleies. Das normale Carbonat, $PbCO_3$, kommt als Weissbleierz, oder Cerussit in rhombischen, dem Arragonit isomorphen Krystallen vor, oder auch in Pseudomorphosen von Bleiglanz und Bleisulfat. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man eine kalte Lösung von Bleinitrat durch kohlensaures Ammoniak (Berzelius) oder eine verdünnte Lösung von Bleizucker mit Kohlendioxyd (Rose) fällt. Das Weissbleierz ist farblos, durchsichtig und diamantglänzend, hat das specif. Gew. 6,46, während das des gefällten Carbonats 6,43 ist; es ist kaum in Wasser löslich; 1 Thl. löst sich in 50 500 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur; in Gegenwart von Ammoniumsalzen ist es etwas leichter löslich (Fresenius). In einer Auflösung von Kohlendioxyd in Wasser ist es wenig löslich.

Sehr selten findet sich auch Hydrocerussit, $2PbCO_3 + H_2O$, welcher in hexagonalen Tafeln krystallisirt, und den man, neben einer grösseren Menge von Cerussit, künstlich erhält, wenn man Bleinitrat und Harnstoff mit Wasser auf 140° erhitzt. Bourgois [2]) erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Harnstoff auf eine Lösung von Bleisubacetat bei 130° in zugeschmolzenem Rohr in Form von perlmutterartigen Blättchen.

Blei bildet einige basische Carbonate, von denen das Bleiweiss im Grossen gewonnen wird; im reinen Zustande besteht dasselbe aus: $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$, oder:

$$Pb\begin{matrix} \diagup O-CO-O-Pb-OH \\ \diagdown O-CO-O-Pb-OH \end{matrix}$$

oder

$$\begin{matrix} CO_3 \begin{matrix} \diagup Pb.OH \\ \diagdown \end{matrix} \\ \quad\quad Pb \\ CO_3 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown Pb.OH \end{matrix} \end{matrix}$$

---

[1]) Pogg. Ann. 18, 561. — [2]) Soc. chim. de Paris 1888.

Das Bleiweiss ist schon lange bekannt; Theophrast nennt es *ψιμίθιον* und berichtet, dass es durch Einwirkung von Essig auf Blei erhalten und die entstehende Substanz nach einiger Zeit abgekratzt werde: Plinius und Dioskorides erwähnen es unter dem Namen *spimmythium* oder *cerussa*, welches man auch durch Auflösen von Blei in Essig und Abdampfen erhalte; sie verwechselten es aber mit essigsaurem Bleioxyd, und Geber giebt an: „*plumbum ponendo super vaporem aceti fit cerussa*". Man hielt demnach lange Zeit das Bleiweiss für eine Verbindung von Bleikalk mit Essig, bis Bergman in seiner Schrift *de acido aëreo* bewies, dass es *calx plumbi aërata* (luftsaurer Bleikalk) ist.

Die älteste Methode zur Darstellung von Bleiweiss ist das holländische Verfahren. Man benutzt dazu etwa 25 cm hohe, schwach conische, glasirte Thontöpfe, die in ein Drittel ihrer Höhe Spitzenansätze haben, auf welche in Spiralen aufgerollte Bleibleche gestellt werden. In die Töpfe bringt man etwas Essig, bedeckt sie mit Bleiplatten und stellt sie über und neben einander in Reihen auf und bedeckt das Ganze mit ausgenutzter Lohe oder Pferdemist. Durch die Verwesung der letzteren entwickelt sich Wärme, wodurch der Essig verdampft und ein basisches Acetat sich bildet, welches durch das bei der Zersetzung der organischen Stoffe entwickelte Kohlendioxyd in Bleiweiss verwandelt wird. Nach etwa vier Wochen nimmt man die Platten heraus und klopft die weissen Rinden ab; das so erhaltene Schieferweiss wird mit Wasser ausgekocht, um Acetat zu entfernen, der Rückstand pulverisirt und geschlämmt, um Bleitheilchen zu entfernen.

Nach der deutschen Methode hängt man die in einen Winkel gebogenen Bleiplatten in geheizten Kammern auf, wo auf dem Boden Lohe und Essig sich befinden, und in die man Kohlendioxyd einpumpt. Das ausgezeichnete Bleiweiss, das in Klagenfurt und im Lavantthale in Kärnthen fabricirt wird und wozu man das reine Blei von Bleiberg benutzt, gewinnt man auf ähnliche Weise; in den stark geheizten Kammern befinden sich unter den Platten Kufen, welche lebhaft gährenden Apfelmost oder Aufguss von Rosinen enthalten. Das von Thénard eingeführte französische oder englische Verfahren liefert ein Bleiweiss, welches weniger gut deckt, als das nach den anderen Methoden gewonnene. Man stellt erst durch Kochen einer Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte ein basisches Bleiacetat dar und fällt daraus durch Einleiten von Kohlendioxyd das basische Carbonat.

Ein Bleiweiss von grosser Deckkraft erhält man nach dem Verfahren von Dale und Milner, welches darin besteht, Bleiglätte oder unlösliche basische Bleisalze, mit Wasser und saurem Natriumcarbonat gemischt, zwischen Mühlsteinen andauernd zu zerreiben. Dieses Verfahren hat Milner dahin verbessert, dass er ein Gemisch von 4 Thln. sehr fein geriebener Bleiglätte mit einer Lösung von einem Theil Koch-

salz in 16 Thln. Wasser in einer Holzmühle innig zusammenreibt; dieselbe darf keine Theile aus Eichenholz enthalten, da sonst die Reaction nicht eintritt. Nach ungefähr $4^1/_2$ Stunden ist dieselbe beendet. Das Gemisch von basischem Bleichlorid und Aetznatron wird nun in ein Bleigefäss gebracht, in dem es durch Holzschlägel tüchtig umgerührt wird, unter Einleiten von Kohlendioxyd, bis die Flüssigkeit neutral ist; dann wird das Einleiten noch einige Zeit fortgesetzt, aber nicht zu lange, da sonst das Product verderben würde. Den richtigen Punkt erkennt der Arbeiter auf folgende Weise. Wenn die Masse gerade neutral ist, so bildet sie einen gleichförmigen, zähen, dünnen Teig, der, in einem Glase umgeschwenkt, dessen Seiten mit einer dicken Schicht überzieht; ist aber der richtige Punkt erlangt, so überziehen sich die Seiten nur mit einer ganz dünnen Schicht, die Eisblumen ähnelt, und beim Stehen setzt sich das Bleiweiss unter einer klaren Lösung ab; ist dagegen zu viel Kohlendioxyd eingeleitet worden, so erhält man ein sandartiges Product [1]).

(337) Bleiweiss ist eine schwere, erdige, amorphe Masse, welche unter dem Mikroskop aus durchsichtigen Kügelchen bestehend erscheint, deren Durchmesser 0,00025 mm bis 0,001 mm beträgt. Man glaubte früher, dass die schwächere Deckkraft des nach der französischen Methode bereiteten darauf beruhe, dass es krystallinisch sei, was jedoch nicht der Fall ist; dagegen ist das specifische Gewicht des nach der holländischen Methode bereiteten etwas höher als das des französischen, es absorbirt deshalb weniger Oel oder Firniss und liefert daher unter gleichen Verhältnissen eine dickere Farbe.

Trotz seiner Giftigkeit und seiner Eigenschaft, durch Schwefelwasserstoff geschwärzt zu werden, ist es bis jetzt nur theilweise durch Zinkweiss oder Barytweiss ersetzt worden, da seine Deckkraft viel bedeutender ist. Das reine Bleiweiss des Handels wird Kremser- oder Silberweiss genannt. Die geringeren Sorten wurden früher durch Zusatz von Kreide, Gyps und namentlich gemahlenem Schwerspath dargestellt; jetzt benutzt man dazu das gefällte Baryumsulfat oder Barytweiss. Mit gleichen Theilen Bleiweiss gemischt, bildet es das Venetianer Weiss, während das Hamburger Weiss auf einen Theil Bleiweiss zwei und das Holländer Weiss drei oder auch mehr Theile Baryumsulfat enthält. Die Menge des Zusatzes kann man natürlich leicht dadurch ermitteln, dass man eine gewogene Probe mit heisser, verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei das Baryumsulfat zurückbleibt. Auch durch Glühen und Wägen des bis zum Schmelzen erhitzten Rückstandes kann man die Menge des Sulfats bestimmen. Das Bleiweiss verliert nämlich beim Erhitzen erst Wasser und dann Kohlendioxyd, während reines Bleioxyd zurückbleibt. Bei gutem Bleiweiss

[1]) Englisches Patent Nr. 4053, 22. Nov. 1875.



beträgt nun der Gewichtsverlust gewöhnlich etwa 14 Proc.; verliert daher eine Probe beim Glühen weniger, so kann man leicht berechnen, wie viel reines Bleiweiss sie enthält.

Bleicarbonat bildet auch einen Bestandtheil folgender Mineralien: Bleihornerz oder Phosgenit, $PbCO_3 + PbCl_2$, Lanarkit, $PbCO_3 + PbSO$, und Leadhillit, $3PbCO_3 + PbSO_4$.

Bleicyanid, $Pb(CN)_2$, wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines normalen Bleisalzes mit Kaliumcyanid mischt. Es ist nicht löslich in den Cyaniden der Alkalimetalle und wird durch Säuren leicht zersetzt. Erhitzt man es bei Luftabschluss, so entweicht Stickstoff und ein schwarzes Pulver bleibt zurück, das, an der Luft erhitzt, unter Bildung von Kohlendioxyd und Bleikügelchen verbrennt.

Bleicyanat, $Pb(OCN)_2$, entsteht beim Vermischen der Lösungen eines Cyanats und eines Bleisalzes als ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist. Man kann dieses Salz vortheilhaft zur Darstellung von Harnstoff benutzen.

(338) Die Bleisalze sind giftig und werden auch in der Medicin benutzt. In Dosen von 0,3 g bis 0,6 g, namentlich normales oder basisches Acetat, rufen sie acute Vergiftungserscheinungen hervor, die oft tödtlich verlaufen und sich kundgeben durch Erbrechen weisser, Chlorblei enthaltender Massen, Magenbrennen, äusserst lebhaften Durst und Diarrhöe mit Abgang durch Schwefelblei schwarz gefärbter Fäces. Bald nachher stellen sich Wadenkrämpfe, grosse Hinfälligkeit, Paralyse der Extremitäten und Anästhesie ein, nach welchen Koma und Tod folgt.

In kleinen Gaben rufen sie, namentlich das Oxyd und Carbonat, wenn sie längere Zeit hindurch verabreicht werden, die chronische Bleivergiftung hervor, welche mit kolikartigen Schmerzen im Unterleibe, hartnäckiger Verstopfung und Lähmungserscheinungen in den Handgelenken verbunden ist. Bei fortgesetztem Eingang in das System treten heftige nervöse Erscheinungen ein, wie epileptische Krämpfe und totale Paralyse, Gehirnödem (Gehirnwassersucht) und Albuminurie.

Sehr charakteristisch für die chronische Bleivergiftung ist eine blaue Linie, die an der den Zähnen zunächst liegenden Stelle des Zahnfleisches auftritt und durch Abscheidung von Schwefelblei verursacht ist. Diese Erscheinungen finden sich häufig bei Arbeitern in Bleiweissfabriken und Leuten, die viel mit Bleiweiss zu thun haben, wie Tüncher und Glaser, sowie auch bei solchen, welche bleihaltiges Wasser trinken.

Wenn lösliche Bleisalze local angewendet werden, so rufen sie in verdünntem Zustande Zusammenziehung der Blutgefässe hervor, mehr concentrirt wirken sie irritirend. Sie werden daher äusserlich bei Entzündungen und Reizerscheinungen und innerlich bei Blutungen und katarrhalischen Symptomen gegeben.

Da Bleisalze auch in sehr kleinen, aber andauernden Gaben sehr schädlich wirken, und Trinkwasser, wenn es mit Bleiröhren oder Bleicisternen in Berührung kam, Blei in Lösung enthalten kann, so ist es natürlich von grosser Wichtigkeit zu wissen, unter welchen Umständen Blei in Lösung gelangt.

In trockener Luft bleibt Blei vollständig unverändert, ebenso in destillirtem Wasser, das durch Auskochen ganz luftfrei gemacht wurde. Durch die vereinigte Wirkung von Luft und Wasser aber wird das Blei zu Hydroxyd oxydirt, welches sich auflöst, und durch das Kohlendioxyd der Luft in unlösliches basisches Carbonat verwandelt wird. Es kann sich dann wieder Hydroxyd bilden und so geht die Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei weiter voran.

Trinkwasser enthält immer Salze und je nach deren Menge oder Natur wirkt das Wasser in verschiedener Weise auf Blei ein, dessen Löslichkeit zunimmt, wenn zugleich eine sehr kleine Menge freier Schwefelsäure vorhanden ist[1]). Am schädlichsten sind Ammoniumsalze, namentlich das Nitrat, welches die Oxydation und Auflösung des Bleies

Salz	Gramm per Liter	Aufgelöstes Blei in Milligramm per Liter		
		nach 24 Stunden	nach 48 Stunden	nach 72 Stunden
NH_4NO_3	0,02	13,0	—	25,0
NH_4NO_3	0,04	15,0	—	32,0
KNO_3 + $NaNO_3$	0,02 + 0,05	2,0	2,0	—
KNO_3 + K_2SO_4	0,07 + 0,00	—	—	0,5
KNO_3 + K_2CO_3	0,545 + 0,308	—	—	0,3
$CaCl_2$	0,25	0,5	0,5	0,5
NH_4NO_3 + $CaCl_2$	0,02 + 0,06	—	—	1,8
Na_2SO_4 + K_2CO_3 + $CaCl_2$	0,020 + 0,040 + 0,100	—	—	0,1
K_2CO_3	0,31	—	—	0,2
Dasselbe mit Kohlendioxyd bei gewöhnlichem Luftdruck		3,0	—	3,0
Dasselbe mit Kohlendioxyd unter einem Druck von 6 Atmosphären		14,8	24,0	—
Destillirtes Wasser		2,0	2,0	3,0

sehr befördert. Andere Nitrate dagegen scheinen ohne Einfluss zu sein, und Sulfate, Phosphate oder Carbonate beeinträchtigen die Lös-

[1]) M. C. Williams, Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 111.



lichkeit oder verhindern sie ganz, wie durch Kohlendioxyd in Lösung gehaltenes Calciumcarbonat, indem sich unlösliches, basisches Bleicarbonat bildet, welches aber bei Anwesenheit grösserer Mengen von Kohlendioxyd in Lösung gehen kann. Die vorstehende Tabelle zeigt den Einfluss verschiedener Salze auf die Löslichkeit von Blei in Wasser. In Kolben, welche 500 ccm Wasser und die betreffenden Salze enthielten, wurden Bleiplatten von 5600 qmm so aufgehängt, dass die Flüssigkeit ungehindert an alle Stellen des Metalles gelangen konnte [1]).

(339) Bleisulfid, PbS, findet sich als Bleiglanz, welcher, in Würfeln oder dessen Combinationen mit dem Octaëder und anderen Formen des regelmässigen Systems krystallisirt, eine bleigraue Farbe und das specif. Gew. 7,25 bis 7,7 hat. Dieses Mineral war den Alten unter dem Namen *galena* bekannt; sein Schwefelgehalt wurde aber erst spät erkannt, so dass Kunkel denselben noch leugnete. Dass er mit Eisen erhitzt Blei liefert, wusste Boyle, welcher dieses Verfahren zur Gewinnung von Blei im Grossen empfahl.

Wenn man Schwefeldampf über Blei leitet, so erglüht es und verbrennt zu krystallinischem Sulfid, welches man auch durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit überschüssigem Schwefel erhält. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Bleiacetat, so erhält man einen amorphen, schwarzen Niederschlag, während, wenn das Gas auf eine verdünnte, freie Salpetersäure enthaltende Lösung von Bleinitrat einwirkt, man ein aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Schwefelblei erhält (Muck). Bei Luftabschluss schmilzt das Bleisulfid bei Rothgluth und erhitzt man es in einem Strome von Wasserstoff oder Kohlendioxyd, so sublimirt es in Würfeln, die oft einen Durchmesser von 1,5 mm erreichen (Rodwell). In ähnlicher Weise entstehen Krystalle als Hüttenproducte. Erwärmt man eine Lösung von Bleitartrat und Schwefelharnstoff in Natronlauge auf 50°, so scheidet sich Bleisulfid auf glatten Flächen als spiegelnder Ueberzug aus, auf rauhen dagegen in sehr glänzenden, kleinen Octaëdern [2]). Wenn man das gefällte Sulfid mit 6 Thln. Potasche und 6 Thln. Schwefel zusammenschmilzt, so erhält man es in Octaëdern (Schneider). Von Salpetersäure wird es unter Ausscheidung von Schwefel zum Theil in Nitrat und zum Theil in Sulfat verwandelt; von letzterem bildet sich um so mehr, je concentrirter die Säure ist. Heisse, concentrirte Salzsäure löst es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Glüht man ein Gemisch von 100 Thln. Bleisulfid und 84 Thln. Blei in einem gut verschlossenen Kohlentiegel, so erhält man 144 Thle. einer etwas geschmeidigen, krystallinischen Masse, deren Zusammen-

---

[1]) M. M. P. Muir, Proc. Manch. Phil. Soc. 1875, S. 31. Vergl. auch Journ. Chem. Soc. 1877, S. 660. — [2]) E. Reynolds, Journ. Chem. Soc. 1884, 1, 162.

setzung der Formel Pb_4S entspricht; glüht man dagegen in einem hessischen Tiegel unter einer Decke von geschmolzenem Borax, so erhält man eine etwas sprödere, dunkelbleigraue Schmelze von der Formel Pb_2S.

Bleichlorosulfid, $PbCl_2 + 3 PbS_3$, erhält man durch Erwärmen von frisch gefälltem Schwefelblei mit einer Lösung von Bleichlorid, oder wenn man wenig Schwefelwasserstoff auf eine mit Salzsäure versetzte Lösung des Chlorids einwirken lässt. Es hat eine rothgelbe bis zinnoberrothe Farbe; heisses Wasser löst das Chlorid auf und schwarzes Bleisulfid bleibt zurück, das sich auch bei andauernder Wirkung von Schwefelwasserstoff bildet.

Erkennung und Bestimmung des Bleies.

(340) Die löslichen Bleisalze haben einen herben, süssen Geschmack, weshalb das Acetat Bleizucker genannt wird, und sind giftig. Diese beiden Eigenschaften, welche man schon lange kennt, haben dazu geführt, Mittel aufzusuchen, durch welche man Blei in einer Lösung erkennen kann, und sind Veranlassung gewesen, Schwefelwasserstoff als Reagens anzuwenden.

Blei ist nämlich schon früher zum Versüssen saurer Weine benutzt worden; so empfehlen die römischen Schriftsteller über Landwirthschaft zur Verbesserung des Weines den Most in Bleigefässen einzukochen. Diese Versüssung des Weines findet sich später wieder bei A. Jessner, der in seiner „Kunstkammer“ 1595 angiebt, der Wein bleibe süss, wenn man drei bis vier Pfund Blei in das Fass lege. Später wandte man statt des Bleies Bleiglätte an, und 1696 schlug E. Göckel vor, diese Verfälschung durch Zusatz von Schwefelsäure nachzuweisen, während Zeller 1707 als bestes Reagens auf Blei einen Extract von Auripigment mit Kalkwasser vorschlug. Dass diese Lösung (welche Calciumhydrosulfid enthält) Bleisalze schwärzt, war schon vorher bekannt; der französische Arzt P. Borel beschrieb sie 1653 als *aqua magneticae longinquo agens*, weil sie, deren Bereitung er von dem Apotheker Brossan in Montpellier gelernt hatte, mit Bleiessig (basischem Bleiacetat) gemachte Schriftzüge durch ihren Dunst selbst durch verschiedene Lagen Papier oder ein Brett schwärze. Die Württemberger Weinprobe, welche man durch Kochen von einer Unze Auripigment mit zwei Unzen gebranntem Kalk und so viel Wasser, dass man zwei Unzen klare Flüssigkeit erhielt, darstellte, wurde bei gerichtlichen Untersuchungen bis 1779 angewandt; Delius zeigte damals, dass auch bei Abwesenheit von Blei manchmal ein schwarzer Niederschlag (Eisensulfid) entstehen könne. Foucroy und Hahnemann schlugen gleichzeitig 1787 Schwefelwasserstoff vor; die Hahnemann'sche Weinprobe wurde zuerst aus Kalkschwefelleber, Weinsäure, Wasser und etwas Salzsäure bereitet; später liess er den letzteren Zusatz weg, giebt

aber an, dass die Lösung sauer sein müsse, da die neutrale auch das im Wein enthaltene Eisen dunkel fälle.

In ähnlicher Weise prüft man jetzt noch Trinkwasser auf einen Bleigehalt, indem man in das schwach mit Salzsäure angesäuerte Wasser Schwefelwasserstoff leitet. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass unter diesen Umständen auch andere Metalle, wie Quecksilber, Kupfer und Wismuth, ebenfalls schwarz gefällt werden, weshalb man sich von der Gegenwart derselben durch besondere Reactionen überzeugen muss.

Das Bleisulfid lässt sich von anderen schwarzen, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Sulfiden leicht unterscheiden, indem man es mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wäscht und in warmer verdünnter Salpetersäure löst; bei Vorhandensein von Blei giebt das so erhaltene Filtrat bei Zusatz von reiner, verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von Bleisulfat. Mittelst dieser Reactionen kann man Blei von allen anderen Metallen trennen und neben ihnen erkennen.

Erhitzt man eine Bleiverbindung auf Kohle, so erhält man Blei in geschmeidigen Kügelchen, welche sich leicht in warmer Salpetersäure lösen. Diese Lösung kann dann wie oben mit Schwefelsäure auf Blei geprüft werden.

Ferner charakteristisch für Blei ist, dass eine nicht zu verdünnte Lösung eines seiner Salze mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid einen krystallinischen Niederschlag von Bleichlorid giebt, der in kochendem Wasser löslich ist und sich daraus beim Erkalten in glänzenden Nadeln ausscheidet. Kaliumchromat giebt mit Bleilösungen auch bei freier Salpetersäure einen schön gelben Niederschlag von Chromgelb, $PbCrO_4$.

Um kleine Mengen von Blei neben grossen Mengen von organischen Substanzen, wie bei einer Bleivergiftung, zu erkennen, dampft man mit Natriumcarbonat zur Trockne ein, glüht den Rückstand gelinde und zerreibt die kohlige Masse fein und schlämmt vorsichtig, wobei Blei in glänzenden Blättchen zurückbleibt, die man dann weiter untersuchen kann.

Bleiverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme fahlblau; das Spectrum derselben zeigt charakteristische Linien im Grün (Werther). Das Funkenspectrum des Bleies zeigt eine Anzahl von Linien zwischen Orange und Violett. Am hellsten und charakteristischsten ist eine violette Linie, etwas schwächer eine grüne und noch schwächer eine neben der Natriumlinie nach Roth zu liegende Linie (Lecoq de Boisbaudran).

Quantitativ bestimmt man Blei gewöhnlich in der Form von Sulfat, das man nach dem Fällen erst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit starkem Alkohol auswäscht. Bei einigen Trennungen erhält man es als Bleichlorid; in diesem Falle concentrirt man die salzsäurehaltige Lösung auf dem Wasserbade und behandelt den Rückstand mit ätherhaltigem Alkohol, welcher das Chlorid nicht löst. Auch als Bleicarbonat

und Bleioxalat kann es aus der Lösung gefällt werden; diese Niederschläge verwandeln sich, bei Luftzutritt geglüht, in reines Bleioxyd.

Wie bereits mitgetheilt wurde (S. 533), wird durch elektrolytische Zersetzung einer Lösung von Bleinitrat, welche freie Salpetersäure enthält, Bleisuperoxyd an der positiven Elektrode ausgeschieden. Dieses Verhalten gestattet die Bestimmung des Bleies in wenigen Stunden und findet diese Art der Bestimmung auch zur Trennung von anderen Metallen Anwendung [1]).

Das Atomgewicht des Bleies wurde am genauesten von Stas ermittelt; er fand als Mittel von zehn Versuchen, in denen er reines Blei in das Nitrat verwandelte, die Zahl 206,40, während sechs andere Versuche, in welchen er das erhaltene Nitrat in das Sulfat überführte, die Zahl 206,41 ergaben. (Bull. Acad. Roy. Belge [2] **10**, 298.)

Von den Metallen der Zinngruppe zeigen Germanium und Zinn einen mehr säurebildenden Charakter als das Blei, indess tritt mit der Erhöhung des Atomgewichtes der metallisch-basische Charakter der einzelnen Elemente mehr hervor. Die drei Elemente bilden Chloride von der Formel MCl_4 und mit Sauerstoff sowohl Monoxyde als Dioxyde, welch' letztere die entsprechenden Säuren H_2GeO_3, H_2SnO_3 und H_2PbO_3 liefern und der Kieselsäure ähnlich sind. Dem Bleidioxyd entspricht das Bleitetrachlorid, eine zwar wenig beständige Verbindung, welche indess, wie oben erwähnt, beständige metallorganische Verbindungen und Doppelverbindungen mit Alkalichloriden bildet [2]), die die Vierwerthigkeit des Bleies beweisen.

Gruppe des Chroms.

Chrom,	Uran,
Molybdän,	Mangan.
Wolfram,	

Chrom.

Cr = 52,0.

(341) Zur Entdeckung dieses Elementes führte die Untersuchung des rothen Bleispaths aus Sibirien, welchen Lehmann 1762 in einem

---

[1]) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 4. Auflage. (Berlin 1897, bei Jul. Springer.) — [2]) Siehe auch H. L. Wells: Ueber einige Doppelsalze des Bleitetrachlorids. Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1893, **4**, 335.



an Buffon gerichteten Briefe „*de nova minerae plumbi specie crystalline rubra*“ beschreibt. Vauquelin und Macquart untersuchten dieses Mineral 1789 und glaubten Blei, Eisen, Thonerde und eine grosse Menge Sauerstoff nachgewiesen zu haben; aber 1797 analysirte Vauquelin es nochmals und fand, dass es das Bleisalz einer eigenthümlichen Säure ist, welche als das Oxyd eines neuen Metalles erkannt wurde. Dasselbe wurde Chrom genannt, weil alle seine Verbindungen gefärbt sind (χρῶμα, Farbe). Gleichzeitig machte Klaproth bekannt, dass der rothe Bleispath ein neues Metall enthalte.

Ausser in diesem Mineral, welches jetzt Rothbleierz, Krokoït oder Bleichromat, $PbCrO_4$, genannt wird, findet sich Chrom in verschiedenen anderen Mineralien und bildet den färbenden Bestandtheil des Smaragds, in dem es Vauquelin schon auffand, des Serpentins, in welchem es V. Rose der Jüngere 1800 nachwies, sowie des Chromochlorits, des Chromglimmers, des Chromgranats u. s. w. Hauptsächlich aber findet sich das Chrom im Chromeisenstein, FeO, Cr_2O_3, welcher zur Darstellung anderer Chromverbindungen im Grossen verarbeitet wird.

Das Metall erhält man durch Reduction des Oxyds oder Chlorids; bei der Elektrolyse einer Lösung von Chromchlorid, welche Chromichlorid enthält, scheidet es sich in spröden, glänzenden Blättchen aus [1]; Durch Erhitzen des Chromichlorids mit dampfförmigem Natrium im Wasserstoffstrome erhält man es in harten, glänzenden Krystallen [2]. Erhitzt man Chromamalgam in Steinöldampf, so bleibt das Metall als Pulver zurück [3]. Schmilzt man Chromichlorid mit einem Gemisch von Kochsalz, Kaliumchlorid und Zink zusammen, so erhält man einen Regulus, welcher beim Behandeln mit Salpetersäure Chrom zurücklässt [4].

V. und E. Rouff (D. R.-P. Nr. 43 213) stellen dasselbe durch Erhitzen eines innigen Gemenges von neutralen Alkalichromaten oder Chromaten der alkalischen Erden mit Kieselsäure und Kohle bis zur Rothgluth dar. Durch Hinzufügen von Metalloxyden, wie Eisen-, Mangan- oder Kupferoxyd, lassen sich auf erwähnte Art auch Legirungen dieser Metalle mit Chrom erhalten. Durch Erhitzen des Chroms im elektrischen Ofen erhielt Moissan (Compt rend. 1894, **119**, 185) sogenanntes Gusschrom, welches annähernd der Formel CCr_4 entspricht. Dasselbe ist schwerer schmelzbar als Platin und nimmt beim Feilen eine schöne Politur an, welche durch den Einfluss der Atmosphäre nicht leidet. Gegen Säuren ist dies Carbid sehr beständig, selbst gegen Königswasser, sowie gegen schmelzende Alkalien. Moissan hat festgestellt, dass ein Zusatz von 0,5 Proc. der Verbindung genügt, um dem Kupfer wesentlich andere Eigenschaften zu verleihen, beispielsweise

[1] Bunsen, Pogg. Ann. **91**, 619. — [2] Fremy, Compt. rend. **44**, 632. — [3] Vincent, Phil. Mag. [4] **24**, 328. — [4] Zettnow, Pogg. Ann. **143**, 477.

erhöhte Widerstandsfähigkeit und Constanz gegenüber den Einflüssen der Atmosphäre.

Das Chrom bildet ein hellgraues, krystallinisches, glänzendes Pulver oder fast zinnweisse, mikroskopische Rhomboëder vom specif. Gew. 6,81. Es ist so hart wie Korund, schmilzt schwieriger als Platin, ist nicht magnetisch und wird beim Glühen an der Luft oder im Wasserdampf nur langsam oxydirt. Im Sauerstoffgebläse verbrennt es unter Funkensprühen und beim Zusammenschmelzen mit Salpeter oder Kaliumchlorat wird es in Kaliumchromat verwandelt. Es verbindet sich leicht mit Chlor und löst sich schnell in Salzsäure auf; kalte verdünnte Schwefelsäure greift es nur langsam an; beim Erwärmen aber wird es unter lebhafter Wasserstoffentwickelung gelöst. Salpetersäure, selbst heisse und concentrirte, hat keine Einwirkung auf dasselbe.

Oxyde des Chroms.

(342) Das Chrom bildet zwei basische Oxyde, welche denen des Eisens entsprechen, und ein säurenbildendes Oxyd. Dieselben, welche auch mit einander Verbindungen eingehen, werden mit ihren entsprechenden Salzen zusammen beschrieben.

Chromoverbindungen.

Chrommonoxyd, CrO, ist im wasserfreien Zustande nicht bekannt; das Hydroxyd, $Cr(OH)_2$, erhält man durch Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung von Chromochlorid als braungelben Niederschlag, welcher sich leicht unter Entwickelung von Wasserstoff höher oxydirt und, bei Abschluss von Sauerstoff getrocknet, dunkelbraun wird. Beim Erhitzen giebt es erst Wasser ab und dann geht es unter Erglühen und Wasserstoffentwickelung in das Sesquioxyd über:

$$2\,Cr(OH)_2 = Cr_2O_3 + H_2O + H_2.$$

Chromochlorid, $CrCl_2$, bildet sich, wenn man das Metall in Salzsäure löst oder in einem Chlorwasserstoffstrome glüht, und wird leicht rein erhalten durch nicht zu starkes Erhitzen des Sesquichlorids in einem vollständig luftfreien und trockenen Strome von Wasserstoff. Es bildet weisse, seidenglänzende Krystalle; um grössere Mengen zu erhalten, glüht man Chromichlorid in Salmiakdampf, wobei es schmilzt und beim Erkalten in Nadeln erstarrt, welche sich in Wasser mit blauer Farbe lösen [1]). Die Lösung absorbirt mit grosser Begierde Sauerstoff und kann dazu dienen, um Gase, wie Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoffdioxyd und andere, welche nicht auf Chromochlorid wirken, von jeder Spur Sauerstoff zu befreien oder Spuren darin nachzuweisen,

[1]) Moissan, Compt. rend. 92, 792.



indem dann beim längeren Durchleiten durch die verdünnte Lösung die blaue Farbe in Grün übergeht[1]).

Zur Darstellung der Lösung erhitzt man Chromtrioxyd mit Salzsäure und erhält so Chromichlorid, welches man mit Zink und Salzsäure reducirt. Will man die Gegenwart von Zink vermeiden, so giesst man die blaue Lösung in eine gesättigte Natriumacetatlösung, wobei sich Chromoacetat als rother krystallinischer Niederschlag ausscheidet, den man mit kohlensäurehaltigem Wasser auswäscht. Derselbe lässt sich in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd unverändert aufbewahren und liefert beim Lösen in Salzsäure die gewünschte Absorptionsflüssigkeit.

Leitet man Chlorwasserstoff bei 0° in die concentrirte Lösung, so scheiden sich blaue Blättchen von $CrCl_2 + 4\,H_2O$ ab. Die Lösung des Chromochlorids, sowie auch die anderer Chromosalze, absorbirt reichlich Stickoxyd und färbt sich braun.

Prudhomme[2]) erhielt auch ein grün gefärbtes Chromochlorid durch Kochen einer Lösung von Chromichlorid mit metallischem Zinn oder Zink und Salzsäure.

Chromobromid, $CrBr_2$, erhält man durch gelindes Erhitzen von Chromibromid in Wasserstoff oder des Metalles in Bromwasserstoffgas als weisse, krystallinische Masse, welche sich in Wasser mit blauer Farbe löst und an der Luft unter Bildung grüner, basischer Chromibromide zerfliesst.

Chromojodid, CrJ_2, erhielt Moissan durch Erhitzen von Chrom in Jodwasserstoffgas als graue, krystallinische Masse, die ebenfalls eine blaue Lösung giebt und sich an der Luft rasch verändert[3]).

Chromosulfat, $CrSO_4 + 7\,H_2O$, entsteht beim Lösen des Metalles in verdünnter Schwefelsäure, und wird am besten erhalten, indem man Chromoacetat in letzterer löst. Beim Abkühlen scheidet es sich in schön blauen, mit Bittersalz isomorphen Krystallen ab. Zersetzt man das Acetat mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man ein weisses Salz, das weniger Wasser enthält (Moissan). Seine mit Ammoniak und Salmiak versetzte Lösung absorbirt nicht nur Sauerstoff und Stickoxyd, sondern auch Acetylen. Wenn man Kaliumsulfat in einer kalt gesättigten Lösung des Chlorids löst und dann Alkohol zusetzt, bis sich ein Niederschlag bildet, so scheiden sich bei Luftabschluss nach einigen Wochen schön blaue, rhombische Prismen von $K_2SO_4 + CrSO_4 + 6\,H_2O$ ab, welche an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff grün werden.

Chromophosphat, $Cr_3(PO_4)_2$, ist ein blauer Niederschlag, welcher sich an der Luft grün färbt.

Chromocarbonat, $CrCO_3$, erhält man durch Fällen des Chlorids mit Kaliumcarbonat. In der Kälte erhält man einen gelben bis grünblauen und in der Wärme einen rothbraunen Niederschlag.

---

[1]) Von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 228, 112. — [2]) Soc. industrielle de Mulhouse 1890. — [3]) Compt. rend. 92, 1051.



Chromiverbindungen.

(343) Chromioxyd oder Chromsesquioxyd, Cr_2O_3, findet sich im unreinen Zustande mit Thon gemischt als Chromocker und ist ein Bestandtheil des Chromeisensteins. Künstlich erhält man es als amorphes, grünes Pulver durch Erhitzen des Hydroxyds oder eines Gemisches von Kaliumdichromat und Schwefel oder Salmiak und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser. Von sehr schön grüner Farbe wird es erhalten, wenn man Mercurochromat, Hg_2CrO_4, in einem bedeckten Tiegel gelinde glüht. Es schmilzt im Gebläsefeuer und erstarrt zu einer krystallinischen, fast schwarzen Masse. Auch durch Schmelzen mit Calciumcarbonat und Bortrioxyd oder Glühen in einem Strome von Sauerstoff wird es krystallinisch. Leitet man den Dampf von Chromichlorid, CrO_2Cl_2, durch eine glühende Röhre, so erhält man das Sesquioxyd in hexagonalen, dunkelgrünen, metallglänzenden und sehr harten Krystallen, welche das specif. Gew. 5,21 haben [1]). Glüht man Kaliumdichromat für sich oder mit Kochsalz gemischt, so bilden sich grüne, farbenspielende Flitter vom specif. Gew. 5,01 [2]).

Das heftig geglühte Oxyd ist fast unlöslich in Säuren, und um es in Lösung zu bringen, muss man dasselbe entweder längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure erhitzen oder mit saurem Kaliumsulfat zusammenschmelzen.

Chromoxyd ertheilt Glasflüssen eine schön grüne Farbe und wird besonders in der Porcellanmalerei verwendet.

Chromihydroxyde. Setzt man Ammoniak zu der Lösung eines Chromisalzes, welches keine Spur Alkali enthalten darf, so erhält man einen rein hellblauen Niederschlag, der, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $Cr_2(OH)_6 + 4H_2O$ hat; im luftverdünnten Raume giebt er 3 Mol. Wasser ab und verwandelt sich, in einer Wasserstoffatmosphäre auf 200° erhitzt, in das Hydroxyd, $Cr_2O_2(OH)_2$, welches bei Rothgluth unter Feuererscheinung in das Sesquioxyd übergeht. Erhitzt man es bei Luftzutritt auf 200°, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, das mit Salzsäure Chlor entwickelt und an Wasser Chromtrioxyd abgiebt. Die Hydroxyde sind nur schwierig in Säuren löslich, und das letzte wird selbst von kochender, verdünnter Salzsäure nicht gelöst.

Guignet's Grün, $Cr_2O(OH)_4$, erhält man durch Zusammenschmelzen gleicher Molecüle von Kaliumdichromat und krystallisirter Borsäure und Auslaugen der Schmelze mit Wasser; der Rückstand bildet nach dem Zerreiben ein prachtvoll grünes Pulver, welches als Pigmentfarbe vielfach Verwendung findet.

[1]) Wöhler, Pogg. Ann. 33, 341. — [2]) Schröder, Pogg. Ann. 106, 226; 107, 114.



Lösliches Chromhydroxyd. Das frisch gefällte und gewaschene Hydroxyd löst sich in Chromchlorid; durch Dialyse dieser Lösung gewann Graham eine Flüssigkeit, welche auf 1 Mol. Salzsäure 33 Mol. Cr_2O_3 enthielt. Die dunkelgrüne Lösung verändert sich nicht beim Kochen oder Verdünnen mit Wasser, gesteht aber zu einer Gallerte, wenn man die geringste Menge eines Salzes zusetzt [1]).

Früher glaubte man, dass eine in Ammoniak lösliche, violette Modification des Chromhydroxyds existire; später aber hat es sich ergeben, dass es sich hier um die Bildung von Chromammoniumverbindungen handelt, welche weiter unten beschrieben werden.

(344) Chromite. Wie das Aluminiumoxyd, so ist das Chromoxyd eine schwache Base und verhält sich starken Basen gegenüber als säurenbildendes Oxyd. So erhält man auf Zusatz von Kali oder Natron zu der Lösung eines Chromisalzes grüne Niederschläge, welche Alkali enthalten, das selbst durch kochendes Wasser nicht entfernt wird. Dieselben lösen sich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels und scheiden sich wieder durch theilweise Neutralisation mit Säuren oder Kochen der Lösung ab.

Setzt man Natronlauge zu einer Lösung, welche ein Chromisalz und ein Magnesiumsalz enthält, so bildet sich ein Niederschlag, welcher eine Verbindung von Magnesia mit Chromoxyd ist und sich in Alkalien nicht löst.

Zinkchromit, $ZnCr_2O_4$, erhält man durch Zusammenschmelzen der Oxyde mit Bortrioxyd bei Weissgluth in schwarzgrünen Octaëdern vom specif. Gew. 5,309.

Manganchromit, $MnCr_2O_4$, wird in ähnlicher Weise dargestellt und bildet sehr harte, eisengraue Octaëder, welche das specif. Gew. 4,87 haben.

Ferrochromit, $FeCr_2O_4$, bildet als Chromeisenstein das wichtigste Chromerz; derselbe kommt selten in Octaëdern krystallisirt vor, sondern gewöhnlich derb, körnig krystallinisch oder blätterig. Er hat eine braunschwarze Farbe, halbmetallischen Glanz, das specif. Gew. 4,4 bis 4,6 und ist sehr hart. Häufig enthält er Magnesium und Aluminium als isomorphe stellvertretende Bestandtheile, und in einigen Arten kommt mehr Eisen vor, als obiger Formel entspricht, und ihre Zusammensetzung nähert sich den Formeln $Fe_2Cr_2O_5$ und $Fe_3Cr_4O_9$ [2]).

Der Chromeisenstein findet sich vorzüglich auf den Shetlandinseln, in Norwegen, den Vereinigten Staaten, in Ungarn, Griechenland, Kleinasien, im Ural und in Neucaledonien.

Chromochromioxyd erhielt Bunsen statt des Metalles bei der Elektrolyse einer chromichloridhaltigen Lösung von Chromochlorid bei

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 1. — [2]) Christomanos, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 343.

verminderter Stromdichtigkeit als dunkelschwarzes, in keiner Säure lösliches Pulver; seine Zusammensetzung ist nicht constant, sondern schwankt zwischen Cr_4O_5 und Cr_5O_6.

(345) Chromisalze. Die normalen Salze haben eine blaue oder violette Farbe, lassen meistens das Licht mit rother Farbe durchfallen und geben in der Kälte eine violette Lösung, welche beim Erhitzen grün wird und nach dem Erkalten in längerer oder kürzerer Zeit wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Nur die violetten Lösungen geben krystallisirte Salze, die grünen hinterlassen beim Verdampfen amorphe, grüne Massen.

Man nahm deshalb früher an, dass die Chromisalze in zwei verschiedenen Modificationen existirten; nach neueren Untersuchungen aber enthalten die grünen Lösungen keine normale Salze, sondern sind Gemische von basischen und sauren Salzen [1]).

Die löslichen Chromisalze haben einen unangenehmen, zusammenziehenden Geschmack.

Chromichlorid, Cr_2Cl_6 [2]), erhält man durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Chromioxyd und Kohle in einem trockenen Chlorstrome in prächtigen, pfirsichblüthrothen, glänzenden, glimmerartigen Blättchen, welche das specif. Gew. 3,03 haben und sich bei hoher Temperatur in einer Chloratmosphäre sublimiren lassen. Beim Erhitzen an der Luft geben sie Chlor ab und verwandeln sich in Oxyd. Eine bequeme Methode der Darstellung von Chromichlorid rührt von A. Vosmaer [3]) her. Derselbe erhitzt Ferrochrom (mit einem Gehalte von ca. 20 Proc. an Chrom) in einem Strome von Chlorgas. Da das Ferrichlorid weit flüchtiger ist als das Chromichlorid, so vollzieht sich die Trennung beider leicht. Bei der Darstellung ist dafür Sorge zu tragen, dass das Verbrennungsrohr nicht durch Ferrichlorid verstopft wird, da sonst auch Ferrochlorid entsteht, welches sehr schwer flüchtig ist. Chromichlorid ist in Wasser fast unlöslich; nur wenn es in fein vertheiltem Zustande längere Zeit mit heissem Wasser behandelt wird, geht es allmälig in Lösung; dagegen löst es sich leicht in Gegenwart einer sehr kleinen Menge, weniger als 0,001 Proc., von Chromochlorid, Cuprochlorid oder Zinndichlorid zu einer grünen Flüssigkeit, welche man auch durch Auflösen des Hydroxyds in Salzsäure erhält. Beim langsamen Verdunsten scheiden sich daraus grüne, leicht lösliche Nadeln von $Cr_2Cl_6 + 12\,H_2O$ ab, die im Chlorstrome oder in Salzsäuregas bei 250° das Krywasser abgeben und pfirsichrothe, ebenfalls leicht lösliche Blättchen hinterlassen, welche bei höherer Temperatur als unlösliches Chlorid sublimiren. Das letztere wird von Säuren nicht verändert; von

---

[1]) Krüger, Pogg. Ann. **61**, 218. Loewel, Journ. prakt. Chem. **37**, 38. Siewert, Ann. Chem. Pharm. **126**, 86. — [2]) Die Dampfdichte des Chromichlorids entspricht bei 1200 bis 1300° der halben Formel: $CrCl_3$. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, 324.

Alkalien wird es nur langsam beim Kochen angegriffen; legt man es aber auf Stanniol, so zerfliesst es unter theilweiser Reduction.

Beim Eindampfen der Lösung an der Luft entweicht Salzsäure und man erhält basische Chloride von verschiedener Zusammensetzung und Löslichkeit, und beim Glühen bleibt reines Chromioxyd zurück.

Chromibromid, Cr_2Br_6, erhält man in ähnlicher Weise wie das Chlorid; es bildet schwarze, halbmetallisch glänzende Krystallschuppen, die schwach rothen Reflex zeigen und im durchfallenden Lichte olivengrün erscheinen. Es verhält sich dem Chlorid ganz analog und löst sich in Wasser nur dann leicht, wenn etwas Chromochlorid oder andere Reductionsmittel, wie Stanniol u. s. w., vorhanden sind. In Lösung erhält man es auch durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Hydroxyd; die dunkelgrüne Flüssigkeit scheidet beim Verdampfen grüne Krystalle ab und zersetzt sich leicht unter Bildung basischer Salze.

Setzt man Bromwassertoff zu einer heissen, concentrirten Lösung von Kaliumtrichromat, so scheiden sich beim Erkalten auf 0° violette Würfeloctaëder von $Cr_2Br_6 + 16H_2O$ ab, welche bei 110° wasserfrei und grün werden.

Recoura [1]) erhielt ein Chromibromid mit 12 Mol. Wasser in Form von grünen hygroskopischen Krystallen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich.

Chromifluorid, Cr_2F_6, erhält man durch Auflösen des nicht geglühten Oxydes in Flusssäure und Verdampfen als grüne, krystallinische Masse, welche beim starken Erhitzen schmilzt und bei der stärksten Weissgluth in regulären Octaëdern sublimirt (Deville).

(346) Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3$, bildet sich beim Zusammenbringen gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und des bei 100° getrockneten Hydroxyds. Man lässt das Gemisch in einer lose verstopften Flasche stehen, wobei die anfänglich grüne Lösung blau wird und nach einigen Wochen eine grünlichblaue, krystallinische Masse absetzt, welche man durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigt. Man erhält es so als violettblaues, krystallinisches Pulver; setzt man aber zu der wässerigen Lösung nur so viel Alkohol, dass gerade Trübung eintritt, so scheiden sich nach einiger Zeit blaue Octaëder mit 18 Mol. Wasser aus.

Wenn man die Lösung dieses Salzes kocht oder die Krystalle auf 100° erhitzt, so entsteht das grüne Salz, welches in Alkohol, in welchem das violette unlöslich ist, sich leicht mit blauer Farbe löst [2]). Lösliche

---

[1]) Compt. rend. 110, 1195. — [2]) Ueber die Wirkung der Wärme auf Chromisalze vergl. A. Recoura, Compt. rend. 112, 1439 bis 1442. Baubigny und Péchard (Compt. rend. 115, 604) nehmen an, dass der Chromalaun in wässeriger Lösung partiell dissociirt ist. Fällt man nämlich die Lösung wiederholt durch Alkohol, so besitzt derselbe stets saure Reaction. Baubigny und

Baryumsalze fällen aus der violetten Lösung alle Schwefelsäure in der Kälte, dagegen aus der grünen, welche, wie erwähnt, ein Gemisch basischer und saurer Salze enthält, nur vollständig nach längerem Kochen [1]).

Erhitzt man das grüne oder violette Salz mit Schwefelsäure auf 190°, so bildet sich eine hellgelbe Masse, welche beim stärkeren Erhitzen rothes, wasserfreies, normales Chromisulfat zurücklässt, das in Wasser nicht und in Säuren nur schwierig löslich ist.

Sättigt man verdünnte Schwefelsäure mit frisch gefälltem Hydroxyd, so erhält man eine grüne Lösung, welche beim Verdampfen einen amorphen Rückstand hinterlässt, der im durchfallenden Lichte roth erscheint und die Formel $Cr_2O(SO_4)_2$ hat. Beim Kochen der Lösung scheidet sich das basische Salz $2\,Cr_2SO_4(OH)_4 + Cr(OH)_6 + 5\,H_2O$ als hellgrüner Niederschlag aus.

Das Chromisulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle den Alaunen entsprechende Doppelsalze, welche Chromalaune genannt werden.

Kaliumchromisulfat, $K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$. Dieses Salz, welches gewöhnlich als Chromalaun bezeichnet wird, erhält man am besten durch Reduction einer Lösung von Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, indem man die erforderliche Menge von Schwefelsäure zusetzt und Schwefeldioxyd einleitet:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3\,SO_2 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Statt des Schwefeldioxyds kann man auch andere leicht oxydirbare Substanzen, wie Alkohol u. s. w., anwenden, wobei man natürlich mehr Schwefelsäure zusetzen muss. Chromalaun wird jetzt als Nebenproduct in grosser Menge bei der Fabrikation des künstlichen Alizarins aus Anthracen, $C_{24}H_{10}$, gewonnen, welcher Kohlenwasserstoff zunächst mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumdichromat zu Anthrachinon, $C_{24}H_8O_2$, oxydirt wird, welches man dann weiter verarbeitet.

Chromalaun krystallisirt in grossen, fast schwarzen Octaëdern, welche in dünnen Schichten im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen und sich bei gewöhnlicher Temperatur in sieben Theilen Wasser lösen. Die Lösung hat eine schmutzigblaue Farbe mit röthlichem Stich und wird, über 70° erhitzt, dunkelgrün; nach mehrwöchentlichem Stehen

---

Péchard fügten zu 20 ccm einer gesättigten Chromalaunlösung 300 mg Ammoniak und erhielten nach dem Umschütteln eine Flüssigkeit, welche sich gegen Methylorange neutral verhielt. Nach einigem Stehen schied sich aus der grün gefärbten Lösung ein violett gefärbtes Salz ab, welches stark saure Reaction zeigte. Die Mutterlauge verhielt sich nun auch gegen Methylorange sauer.

[1]) Ueber isomere Zustände des Chromisulfats vergl. A. Recoura, Compt. rend. 113, 1037 bis 1040.



nimmt sie jedoch die ursprüngliche Farbe wieder an. Chromalaun findet Verwendung in der Färberei und Druckerei, sowie auch beim Gerben.

Schmilzt man Chromoxyd oder das Sulfat einige Stunden mit Kaliumdisulfat, so bilden sich grüne, mikroskopische Nadeln von $Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$.

Natriumchromalaun ist sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig.

Das Salz $Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4$ wird ähnlich wie die entsprechende Kaliumverbindung erhalten und bildet grössere Krystalle.

Ammoniumchromisulfat, $(NH_4)_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, erhält man durch Zusammenkrystallisiren der beiden Salze oder durch Reduction von Ammoniumdichromat. Das Salz ist weniger löslich als die Kaliumverbindung und krystallisirt leicht in prachtvoll rubinrothen Octaëdern, welche das specif. Gew. 1,738 haben.

Chrominitrat, $Cr_2(NO_3)_6 + 18H_2O$, erhält man durch Auflösen des Hydroxyds in Salpetersäure. Die Lösung, welche im auffallenden Lichte blau und im durchfallenden roth erscheint, trocknet gewöhnlich zu einer grünen, amorphen Masse ein, welche nur schwierig aus warmem Wasser in schiefen, purpurrothen Prismen krystallisirt.

Chromiphosphate. Das normale Orthophosphat $Cr_2(PO_4)_2$, erhält man auf Zusatz von phosphorsaurem Natrium zu einer Lösung des Chlorids als grünen Niederschlag, welcher beim Trocknen dunkelblau wird. Tropft man eine Lösung von Natriumphosphat allmälig zu einer Lösung von Chromalaun, so dass nicht alles Chrom gefällt wird, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher nach einiger Zeit dunkel violett und krystallinisch wird und die Zusammensetzung $Cr_2(PO_4)_2 + 12H_2O$ hat. Löst man Chromhydroxyd in überschüssiger, wässeriger Phosphorsäure, dampft ein und erhitzt den Rückstand auf 316°, so bleibt grünes Chromimetaphosphat, $Cr_2(PO_3)_6$, zurück, das in Wasser und Säuren unlöslich ist.

Chromammoniumverbindungen.

Dieselben wurden von Sievert[1]) und Cleve[2]) entdeckt und von Jörgensen[3]) und Christensen[4]) näher untersucht. Nach den Untersuchungen von Jörgensen und Christensen existiren mehrere Reihen von Chromammoniumverbindungen (Chromaminbasen), welche mit den Kobaltammoniumverbindungen in enger Beziehung stehen[5]). Aus Chromichlorid, Ammoniak und Chlorammonium bildet sich vor-

[1]) Zeitschr. ges. Naturw. 18, 244. — [2]) Journ. prakt. Chem. 86, 47. — [3]) Ibid. [2] 20, 105; 25, 83, 321 u. 398; 30, 1. — [4]) Ibid. 23, 26 u. 54; 24, 74. — [5]) Ueber Bildung und Constitution der Chromaminbasen vergl. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie [2] 25, 414; 29, 409; 30, 1; 42, 206; 45, 260, 274. Petersen, Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 580.

zugsweise Chlorotetraminchlorid, $Cl.Cr.4NH_3.Cl_2$, in welchem das Chlor eine besondere Stellung einnimmt; es wird durch Silbernitrat nicht direct gefällt. Durch Einwirkung von Ammoniak und Chlorammonium auf Chromibromid oder Jodid entstehen die analogen Tetraminbromide, bezw. -Jodide.

Lässt man Chlorammonium und Ammoniak auf eine Lösung von Chromichlorid bei Luftabschluss, unter spontaner Wasserstoffentwickelung, einwirken, so bildet sich Roseochromchlorid und unter denselben Verhältnissen, unter Abkühlung, Luteochromchlorid, $Cr.6NH_3.Cl_3$; beim längeren Stehen in der Kälte bildet sich bei Luftabschluss das Rhodosochromchlorid, $(OH)_3.(Cr_2.6NH_3).2H_2O$. Durch Erhitzen genannter Verbindungen mit Salzsäure entsteht Chloropurpureochlorid, $Cl.Cr.5NH_3.Cl_2$, welches gegen Silberlösung wie das Chlorotetraminchlorid sich verhält. Durch Erwärmen des Chloropurpureochlorids mit Silberoxyd entsteht ein isomeres Chlororoseochromchlorid, in welchem, im Gegensatze zum ersteren, die Chloratome ersetzbar sind.

Tetraminverbindungen.

Chlorochromtetraminchlorid, $Cl.Cr.4NH_3.Cl_2.H_2O$[1]. Fällt man eine Lösung von Chromalaun mit Ammoniak und digerirt den Niederschlag mit einer Mischung von Chlorammonium und Ammoniak, so scheidet sich aus der rothen Lösung beim Stehen, oder auf Zusatz von Alkohol ein dunkelviolett gefärbtes Pulver ab, welches durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit concentrirter Säure gereinigt wird. Das Salz ist analog dem Kobalttetraminchlorid, dasselbe entspricht der Constitutionsformel:

$$Cl.Cr \begin{cases} OH_2Cl \\ NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl. \end{cases}$$

Das an Chrom gebundene Chlor ist nicht ersetzbar.

Pentaminverbindungen.

Roseochromchlorid, $Cr.5NH_3.Cl_3.H_2O$. Wenn man eine Lösung von Chlorpurpureochlorid mit Silberoxyd behandelt, so entsteht eine tiefrothe Lösung, welche auf Zusatz von Salzsäure beim Verdunsten orangerothe Krystalle abscheidet. Das Salz giebt an Silber alles Chlor ab und geht beim Kochen in das Purpureosalz über[2]. Das Roseochromchlorid löst sich in Wasser leichter als in Salzsäure; in Alkohol ist dasselbe unlöslich.

In den Chlorpurpureoverbindungen ist auf ein Atom Chrom

---

[1]) Petersen, Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 580. — [2]) Ueber andere Bildungsweise vergl. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie [2] 24. 74.



ein durch Silber nicht fällbares Chloratom vorhanden. Dem Chlorid kommt nach Jörgensen[1]) die Structurformel:

$$\mathrm{Cr}\begin{cases}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{NH_3Cl}\\ \mathrm{NH_3.NH_3.NH_3.OH_3.Cl}\end{cases}$$

zu. Dasselbe entsteht durch Oxydation von Chromochlorid bei Gegenwart von Ammoniak und Chlorammonium und Zutritt der Luft. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure gekocht. Jörgensen reducirt, zur Darstellung der Verbindung, Chromichlorid mit Wasserstoff und trägt 25 g desselben in eine Lösung von 90 g Chlorammonium und 500 ccm Ammoniak ein, oxydirt durch Einblasen von Luft und giesst die Flüssigkeit in 4 Vol. concentrirte Salzsäure. Zur Entfernung von Chlorammonium extrahirt man den Niederschlag mit Salzsäure (1:1), löst denselben in Wasser, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und fällt das Salz auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure aus[2]). Das Salz krystallisirt in rothen Pyramiden, welche in Wasser schwer löslich sind. Die entsprechenden Bromopurpureochromverbindungen bilden sich durch Kochen der Roseochromhydrate mit Bromwasserstoffsäure[3]). Die Xanthochromverbindungen bilden sich aus den Roseosalzen auf Zusatz von Nitriten der Alkalien[4]). So entsteht das Xanthochromchlorid, $NO_2.Cr.5NH_3.Cl_2$, auf Zusatz einer Lösung von Natriumnitrit zu einer salzsauren Lösung von Roseochromchlorid, in Form eines gelben, krystallinischen, aus Pyramiden oder Prismen bestehenden Pulvers.

Luteochromverbindungen bilden sich aus Lösungen von Chromochlorid, Chlorammonium und Ammoniak bei niedriger Temperatur und Abschluss der Luft[5]). Nach Jörgensen reducirt man 80 g Kaliumdichromat durch 100 g Alkohol unter Zusatz von 250 g rauchender Salzsäure, fügt Zink hinzu und lässt stehen. Die erhaltene Lösung mischt man unter Abschluss der Luft mit 750 ccm Ammoniak, welches mit 700 g Chlorammonium versetzt wurde, versieht das Gefäss mit einer Gasableitungsröhre und lässt 24 Stunden (unter Kühlung) stehen. Den aus Luteosalz und Chlorammonium bestehenden Niederschlag extrahirt man mit kaltem Wasser und fällt die erhaltenen Lösungen durch Zusatz von Salpetersäure. Das Luteochromchlorid krystallisirt in grossen, gelben Krystallen; beim Erwärmen mit Salzsäure geht dasselbe in das Purpureosalz über.

Cyanverbindungen des Chroms.

Kaliumchromocyanid, $K_3Cr_2(C_3N_3)_4 + 6H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chromoacetat und bildet blaue Kry-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 42, 206. — [2]) Ibid. 20, 105. — [3]) Ibid. 20, 126. — [4]) Ibid. 29, 421 und Christensen, Ibid, 24, 76. — [5]) Jörgensen, l. c. 29, 409; 30, 1.

stalle, welche dem Kaliummanganocyanid gleichen, sich mit rother Farbe in Wasser lösen und an der Luft rasch in Kaliumchromicyanid übergehen [1]).

Kaliumchromicyanid, $K_6Cr_2(C_3N_3)_4$, erhält man am besten, indem man Chromiacetat in eine kochende Kaliumcyanidlösung einträgt; es bildet hellgelbe, monokline Krystalle, welche sich in 3,24 Thln. Wasser lösen. Seine Lösung giebt mit den Salzen der Schwermetalle Niederschläge, und auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich Chromicyanwasserstoff, $H_6Cr_2(C_3N_3)_4$, als weisses, sehr unbeständiges Pulver aus.

(347) Chromithiocyanat, $Cr_2(SCN)_6$. Chromhydroxyd löst sich in Thiocyansäure zu einer grünvioletten Lösung, welche über Schwefelsäure zu einer dunkelgrünen, amorphen, zerfliesslichen Masse dieses Salzes eintrocknet; es bildet eine Reihe eigenthümlicher Doppelsalze [2]).

Kaliumchromithiocyanat, $Cr_2(SCN)_6 + 6KSCN + 8H_2O$, entsteht, wenn eine mässig concentrirte Lösung von 6 Thln. Kaliumthiocyanat und 5 Thln. Chromalaun zwei Stunden lang nahe zum Sieden erhitzt wird. Durch Zusatz von Alkohol fällt man aus der kalten Flüssigkeit die Sulfate, verdampft das Filtrat und krystallisirt aus Alkohol um. Das Salz bildet beinahe schwarze, im durchfallenden Lichte rubinrothe, quadratische Krystalle, welche bei 110° wasserfrei werden und sich in 0,72 Thln. Wasser und 0,94 Thln. Alkohol mit weinrother Farbe lösen. Beim Erhitzen mit Alkalien wird es unter Abscheidung von Chromoxyd zersetzt und von verdünnter Salzsäure nur beim Erwärmen angegriffen.

Natriumchromithiocyanat, $Cr_2(SCN)_2 + 6NaSCN + 14H_2O$, hat eine hellere Farbe als die anderen Chromithiocyanate und krystallisirt in dünnen, zerfliesslichen Blättchen.

Ammoniumchromithiocyanat, $Cr_2(SCN)_6 + 6NH_4SCN + 8H_2O$, erhält man wie das Kaliumsalz, oder indem man Ammoniumthiocyanat mit frisch gefälltem Chromhydroxyd erhitzt, wobei sich Ammoniak entwickelt; es ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich.

Baryumchromithiocyanat, $Cr_2(SCN)_6 + 3Ba(SCN)_2 + 16H_2O$, entsteht durch Einwirkung einer Chromichloridlösung auf Baryumthiocyanat und krystallisirt in rubinrothen, kurzen, vierseitigen, zerfliesslichen Säulen.

Setzt man Bleiacetat zu einer Lösung des Kaliumsalzes, so erhält man einen rosenrothen Niederschlag von $Cr_2(SCN)_6 + 3Pb(SCN)_2 + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$, welcher beim Waschen mit Wasser in die gelbe Verbindung $Cr_2(SCN)_6 + 2Pb(SCN)_2 + 4Pb(OH)_2 + 5H_2O$

---

[1]) Christensen, Journ. prakt. Chem. [2] 31, 163. — [2]) Rösler, Ann. Chem. Pharm. 141, 85.

übergeht, die beim Kochen sich in Bleithiocyanat, Chromhydroxyd und Bleihydroxyd zersetzt.

Silbernitrat fällt aus den Chromthiocyanaten das wasserhaltige, braunrothe Salz $Cr_2(SCN)_6 + 6\,AgSCN$, welches bei 100° wasserfrei und blassroth wird, sich nicht in Ammoniak, aber in Kaliumcyanid mit tiefrother Farbe löst. Zersetzt man es oder das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Wasser, so erhält man eine dunkel weinrothe, saure Lösung von Chromothiocyansäure, welche beim Verdampfen in Chromicyanid und Thiocyansäure zerfällt.

Chromammoniumthiocyanate. Diaminchromrhodanidverbindungen. Dieselben sind den Kobaltdiaminrhodanidverbindungen entsprechend. Wenn man gepulvertes Kaliumdichromat allmälig in geschmolzenes Ammoniumthiocyanat einträgt, so entweicht Ammoniak unter Schäumen, bis die Masse fest wird. Man löst dann in Wasser, filtrirt und setzt Stücke von Salmiak hinzu, wodurch sich das Salz $(NH_4)_2(SCN)_8Cr_2(NH_3)_4$ oder $Cr(NH_3)_2(SCN)_3 . NH_4 . SCN$ in Schüppchen ausscheidet. Dieses Salz, welches von Morland[1]) entdeckt, dessen richtige Zusammensetzung aber erst von Reinecke[2]) festgestellt wurde, krystallisirt beim langsamen Verdampfen seiner Lösung in Rhombendodekaëdern, welche genau wie kleine Granaten aussehen. Erwärmt man es mit Kalilauge, so entsteht das Kaliumsalz $K_2(SCN)_8Cr_2(NH_3)_4$, das wie das vorhergehende sich in Wasser mit tiefrother Farbe löst und in glänzenden, dunkel rubinrothen Blättchen oder Würfeln krystallisirt. Ausser diesen kennt man noch andere Salze dieser Gruppe. Durch Einwirkung von Jod entsteht die Verbindung: $SCN . NH_4J$. Das Chromodiaminrhodanidammonium nimmt zwei Molekel Anilin auf. Durch Einwirkung von Aethylendiamin auf das Ammoniumsalz entsteht eine ähnliche Verbindung. Das Chromodiamindianilidrhodanid entspricht der Zusammensetzung $(SCN)_2Cr(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)_2SCN$[3]). Behandelt man das rosenrothe, unlösliche Quecksilbersalz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man die entsprechende freie Säure, $H_2(SCN)_8Cr_2(NH_3)_4$, welche sich in Wasser mit tiefrother Farbe löst und beim Verdampfen bei sehr niedriger Temperatur als amorphe Masse zurückbleibt. Wird ihre Lösung, welche stark sauer reagirt, gekocht, so tritt Zersetzung ein; zugleich verflüchtigt sich etwas mit dem Dampf und ertheilt ihm einen sehr stechenden Geruch.

Chromtrioxyd und die Chromate.

(348) Wenn man Chromoxyd mit einem Alkali bei Luftzutritt oder Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Salpeter, chlorsaures Kalium u. s. w., zur Rothgluth erhitzt, so erhält man eine gelbe Schmelze, die in Wasser

[1]) Quart. Journ. Chem. Soc. 13, 252. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 126, 113. — [3]) Siehe O. Nordenskjöld, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 126.



löslich ist und ein chromsaures Salz oder Chromat enthält. Chromate entstehen auch, wenn man eine alkalische Lösung von Chromoxyd mit Bleiperoxyd, Kaliumpermanganat, Chlor, Brom, Hypochloriten und anderen Oxydationsmitteln behandelt:

$$Cr_2O_3 + 10\,KOH + 3\,Br_2 = 2\,K_2CrO_4 + 6\,KBr + 5\,H_2O.$$

Die Chromate haben meistens eine gelbe, gelbrothe oder rothe Farbe; ausser normalen Salzen kennt man auch basische, aber keine sauren; die, welche gewöhnlich so genannt werden, sind den Disulfaten entsprechende Dichromate und können als Verbindungen von Chromtrioxyd mit einem normalen Salze aufgefasst werden, wie das gewöhnliche rothe chromsaure Kalium, $K_2Cr_2O_7 = K_2CrO_4 + CrO_3$; ausserdem kennt man auch Trichromate und andere Polychromate.

(349) Chromtrioxyd, CrO_3. Man erhält diese Verbindung am einfachsten nach dem von Fritzsche[1]) angegebenen Verfahren, indem man in eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumdichromat das anderthalbfache Volum concentrirter Schwefelsäure in einem dünnen Strahle und unter beständigem Umrühren einfliessen lässt; beim Erkalten krystallisirt das Chromtrioxyd in langen Nadeln aus. Dieses alte Verfahren ist vielfach erweitert und verbessert worden. Nach Zettnow[2]) erhält man die beste Ausbeute, wenn man 300 g Kaliumdichromat mit 500 ccm Wasser und 420 ccm concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung erhitzt und 12 Stunden stehen lässt, um das gebildete saure Kaliumsulfat auskrystallisiren zu lassen. Die Mutterlauge wird auf 80 bis 90° erhitzt und 150 ccm Schwefelsäure und so viel Wasser zugesetzt, dass das zuerst ausgeschiedene Chromtrioxyd sich gerade wieder löst. Nach 12 Stunden giesst man die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen ab und erhält durch weiteres Eindampfen eine zweite und dritte Krystallisation.

Die Krystalle lässt man abtropfen, trocknet sie auf einer porösen Platte und wäscht sie dann mit reiner Salpetersäure vom specif. Gew. 1,46; dieses geschieht am besten auf einem Bimssteinfilter mittelst Bunsen's Filterpumpe; die noch anhängende Salpetersäure entfernt man durch Erhitzen auf 60 bis 80°[3]).

Chromtrioxyd wird auch leicht rein erhalten, wenn man 100 Thle. Baryumchromat mit derselben Menge Wasser und 140 Thln. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,38 während 10 Minuten zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von 200 Thln. Wasser noch weitere 10 Minuten kocht. Beim Erkalten krystallisirt Baryumnitrat aus, von dem man die Lauge abgiesst und sie ungefähr auf das Volum der angewandten Salpetersäure abdampft. Nach dem Erkalten giesst man wieder von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 36, 212. — [2]) Pogg. Ann. 143, 471. — [3]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 148, 290.



dem ausgeschiedenen Baryumnitrat ab, verdampft fast zur Trockne, setzt etwas Wasser zum Rückstand, dampft wieder ein und wiederholt diese Operation, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Man erhält so leicht ein Chromtrioxyd, das für die meisten Anwendungen rein genug ist [1]).

Chromtrioxyd bildet lange, scharlachrothe, fast diamantglänzende, rhombische Prismen vom specif. Gew. 2,78 und schmilzt bei 193° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche zu einer schwarzrothen, metallglänzenden, krystallinischen Masse erstarrt. Lässt man eine grössere Menge der Flüssigkeit mit eingesenktem Thermometer ruhig erkalten, so sinkt die Temperatur auf 170°, ehe das Erstarren beginnt, wobei die Temperatur auf 193° steigt. Wenn man die bei 100° gesättigte Lösung des Trioxyds auf 0° abkühlt, so scheidet sich Chromsäure, H_2CrO_4, in kleinen, rothen, zerfliesslichen Krystallen aus, welche beim Erhitzen leicht wieder in Trioxyd übergehen [2]). Dasselbe zerfällt bei 250° in Sauerstoff und Chromioxyd.

Auch von anderen reducirenden Körpern, wie Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Zinndichlorid, Arsentrioxyd, Zink u. s. w., wird es leicht in Chromioxyd verwandelt. Ebenso wirken viele organische Verbindungen; tropft man starken Alkohol auf die trockene Verbindung, so tritt Feuererscheinung ein; mischt man vorher das Trioxyd mit wenig Campherpulver, so erfolgt eine Verpuffung und das gebildete Chromioxyd hat das Ansehen einer grünen Moosvegetation. Papier, Zucker, Oxalsäure u. s. w. reduciren ebenfalls seine Lösung, namentlich beim Erwärmen. Erhitzt man es mit Salzsäure, so wird Chlor frei, und Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme unter Sauerstoffentwickelung. Die wässerige Lösung des Chromtrioxyds, sowie auch die in Eisessig, wird vielfach als Oxydationsmittel bei organischen Arbeiten benutzt, noch häufiger wendet man dazu ein Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure an, wobei man, wie schon erwähnt, Chromalaun als Nebenproduct erhält.

In kaltem, verdünntem Alkohol, und in reinem Aether löst sich Chromtrioxyd ohne Veränderung; auch in concentrirter Schwefelsäure ist es löslich, aber nicht in solcher, welche 16 bis 17 Proc. Wasser enthält. An der Luft zerfliesst es zu einer braunrothen Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser gelbroth wird; dieselbe färbt die Haut, sowie auch Seide und Wolle gelb und schmeckt sauer und herbe.

Chromate.

(350) Normales Kaliumchromat oder gelbes chromsaures Kalium, K_2CrO_4, erhält man durch Zusatz von Kaliumcarbonat zu einer Lösung des Dichromats und Eindampfen in gelben, rhombischen

---

[1]) Duvillier, Compt. rend. 65, 711. — [2]) Moissan, Compt. rend. 98, 1581.

Pyramiden; es ist isomorph mit Kaliumsulfat und krystallisirt mit demselben in allen Verhältnissen zusammen. Es hat das specif. Gew. 2,711 bei 3,9°, ist luftbeständig, färbt sich beim Erhitzen roth, schmilzt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In Wasser löst es sich mit gelber Farbe, welche selbst bei sehr kleinen Mengen des Salzes noch bemerkbar ist; 100 Thle. Wasser lösen:

bei	0°	20°	60°	100°
K_2CrO_4. . . .	58,90	62,94	71,02	79,10

Die gesättigte Lösung siedet bei 104,2°, das Salz schmeckt kühlend, bitter metallisch und reagirt alkalisch; beim Abdampfen seiner Lösung krystallisirt erst Dichromat und dann das normale Salz; von allen Säuren, selbst von Kohlendioxyd, wird es unter Bildung des ersteren zersetzt. In Alkohol ist es unlöslich.

Wenn man gleiche Molecüle von Kaliumchromat und Quecksilberchlorid unter Zusatz von so viel Salzsäure zusammenbringt, dass der entstehende Niederschlag sich wieder löst, so erhält man das Doppelsalz $K_2CrO_4 + 2HgCl_2$, welches hellrothe, kleine Krystalle bildet, die sich in Wasser leicht mit gelber Farbe lösen.

Kaliumdichromat oder **rothes chromsaures Kalium**, $K_2Cr_2O_7$, dient als Ausgangspunkt für die Darstellung fast aller anderen Chromverbindungen und wird im Grossen aus Chromeisenstein gewonnen, welcher fein gemahlen und mit Kalikalk innig gemischt wird. Der letztere wird aus frisch gebranntem Kalk und einer Lösung von chloridfreiem Kaliumcarbonat in der Weise dargestellt, dass auf 7 Thle. des ersteren 2,25 Thle. des letzteren kommen, und setzt dem Gemisch 4,5 Thle. des Erzes zu. Man erhitzt in flachen Flammöfen, in denen die Flamme durch Dampfstrahlen auf den Herd gerichtet wird, so dass die Mischung von einer oxydirenden Flamme getroffen wird. Die stark rothglühende Masse wird von Zeit zu Zeit umgerührt und das grünlichgelbe Product zu grobem Pulver zerstossen, in hölzerne Auslaugegefässe gebracht, in welche man eine heiss gesättigte Lösung von Kaliumsulfat bringt, um das gebildete Calciumchromat in das Kaliumsalz zu verwandeln. Die vom Calciumsulfat befreite klare Flüssigkeit wird dann in mit Blei ausgefütterte Gefässe gegossen und die erforderliche, mit zwei Raumtheilen Wasser verdünnte Menge Schwefelsäure zugesetzt. Beim Erkalten scheiden sich etwa drei Viertel des Dichromats aus, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wird; die Mutterlauge, welche Kaliumsulfat enthält, dient zum Ausziehen der nächsten Schmelze [1]).

Kaliumdichromat krystallisirt in grossen, gelbrothen, luftbeständigen, triklinen Prismen oder Tafeln vom specif. Gew. 2,692 bei 3,9°. Es schmilzt unter Rothgluth zu einer durchsichtigen, rothen Flüssigkeit,

[1]) Ber. Entw. chem. Industr. 1, 725, wo auch andere Darstellungsmethoden beschrieben sind.

die beim langsamen Erkalten in Krystallen erstarrt, welche dieselbe Form haben, wie die aus der wässerigen Lösung erhaltenen. Bei Weissgluth zersetzt es sich in Sauerstoff, Chromoxyd und normales Salz; 100 Thle. Wasser lösen:

bei	0°	10°	40°	80°	100°
$K_2Cr_2O_7$ . .	4,96	8,47	29,15	73,00	102,04

Die gesättigte Lösung siedet bei 104°. Das Salz reagirt sauer, schmeckt kühlend bitter und metallisch; ist unlöslich in Alkohol und ein heftiges Gift, wahrscheinlich wegen seiner stark oxydirenden Eigenschaften. Im Handel kommt es gewöhnlich fast chemisch rein vor und wird ausser zur Darstellung anderer Chromverbindungen als Reagens, Oxydationsmittel, sowie in der Färberei und Druckerei vielfach benutzt.

Ein Gemisch von Kaliumdichromat und Gelatine färbt sich im Lichte dunkel und letztere wird dabei unlöslich in Wasser; man benutzt dieses Verhalten, um Abdrücke negativer Photographien zu machen, welche man dann mit heissem Wasser behandelt, um die unangegriffene Gelatine aufzulösen. Durch Zusatz von Farben zu dem lichtempfindlichen Gemische lassen sich leicht gefärbte Bilder erzeugen, und man kann so die mit farbiger Kreide ausgeführten Handzeichnungen alter Meister erfolgreich nachahmen.

Kaliumdichromat bildet mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz, $K_2Cr_2O_7 + HgCl_2$, welches sich in rothen, rhombischen Krystallen ausscheidet. Aus einer heissen Lösung von Kaliumdichromat in 12 Thln. Salpetersäure erhält man carmoisinrothe Tafeln von Kaliumnitrodichromat, $KCr_2O_6NO_2$, welche, aus Salpetersäure umkrystallisirt, granatrothe Krystallblätter von Kaliumnitrotrichromat, $KCr_3O_9NO_2$, liefern. G. C. Schmidt[1]) bestreitet indess die Existenz dieser beiden, von Darmstädter beschriebenen Verbindungen.

Kaliumtrichromat, $K_2Cr_3O_{10}$, krystallisirt beim Erkalten einer bei 60° dargestellten Lösung des Dichromats in gewöhnlicher Salpetersäure oder einer wässerigen Lösung von Chromtrioxyd in tiefrothen, perlglänzenden Prismen vom specif. Gew. 3,613, welche bei 150° schmelzen und an der Luft allmälig schwarz werden (Graham).

Kaliumtetrachromat, $K_2Cr_4O_{13}$, erhält man durch längeres Erwärmen des vorhergehenden Salzes mit concentrirter Salpetersäure in dünnen, glänzenden, rothen Blättchen.

(351) Normales Natriumchromat, $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, entsteht beim Schmelzen von Chromoxyd mit Natriumnitrat und wird durch Abdampfen der Lösung bei niedriger Temperatur oder Verdunsten einer mit Soda gesättigten Lösung von rothem chromsaurem Kalium bei 0° in durchsichtigen, gelben, mit Glaubersalz isomorphen Prismen,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 2917.



welche sehr zerfliesslich sind, erhalten. Ueber 30° erwärmt, scheidet die Lösung, welche alkalisch reagirt und bitter metallisch schmeckt, wasserfreies Salz aus [1]).

Natriumdichromat, $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, krystallisirt in dünnen, triklinen, gelbrothen, zerfliesslichen Prismen. Beim Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt bei 320° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man gewinnt es im Grossen, indem man Chromeisenstein mit Kalk und Natriumsulfat glüht, die Schmelze mit Wasser auszieht, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, um Thonerde und Kieselerde abzuscheiden, worauf man eindampft, das ausgeschiedene Kochsalz und Glaubersalz trennt und die Lauge in Vacuumpfannen zur Trockne verdampft. Man wendet es als billiges Ersatzmittel für Kaliumdichromat in solchen Fällen an, wo die im Salze enthaltenen Beimischungen nicht schaden.

Normales Ammoniumchromat, $(NH_4)_2CrO_4$, erhält man durch Eindampfen einer Lösung des Trioxyds mit überschüssigem Ammoniak unter 60° in citronengelben, stechend schmeckenden Nadeln, welche leicht in Wasser löslich sind, alkalisch reagiren und an der Luft Ammoniak abgeben.

Ammoniumdichromat, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, bildet sich, wenn man zu Ammoniak, unter starker Abkühlung, die erforderliche Menge von Trioxyd setzt; beim Abdampfen bilden sich gelbrothe, monokline Krystalle, welche luftbeständig sind und das specif. Gew. 2,367 haben. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in Stickstoff, Wasser und Chromioxyd, welches unter Erglühen und starkem Aufblähen die Gestalt von grünem Thee annimmt.

Dampft man eine Lösung gleicher Theile von Ammoniumdichromat und Mercurichlorid ein, so erhält man grosse, sechsseitige, monokline Säulen von glänzend rother Farbe, welche die Formel $(NH_4)_2Cr_2O_7 + HgCl_2 + H_2O$ haben, und aus der Mutterlauge krystallisirt das Salz $3(NH_4)_2Cr_2O_7 + HgCl_2$ in Nadeln. Krüss erhielt noch die Doppelsalze: $4(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$, $3(NH_4)_2Cr_2O_7HgCl_2$, $(NH_4)_2Cr_2O_7 . 3HgCl_2$.

Ammoniumtrichromat, $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, entsteht aus dem Dichromat durch Lösen in concentrirter Chromsäure; specif. Gew. 2,34 [2]). Dasselbe krystallisirt in dunkel gelbrothen, glänzenden, mit dem entsprechenden Kaliumsalz isomorphen Säulen, welche beim Erhitzen heftig verpuffen.

Ammoniumtetrachromat stellten Krüss und Jäger (loc. cit.) aus der Lösung von Trichromat in Salpetersäure vom specif. Gew. 1,39 dar.

---

[1]) Ueber wasserfreies Natriumchromat und das Hydrat $Na_2CrO_4 + 4H_2O$ vergl. H. Traube, Zeitschr. f. Krystallographie 22, 138. — [2]) G. Krüss u. E. Jäger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2050.



Ammoniumhexachromat, $(NH_4)_2Cr_6O_{19} + 10\,H_2O$, erhielt Rammelsberg aus einer Lösung des Dichromats in braungelben, unbestimmten Formen.

(352) Calciumchromat, $CaCrO_4 + H_2O$, erhält man durch Auflösen von Kalkspath in einer Lösung des Trioxyds und Verdampfen in gelben Prismen, welche sich bei 14⁰ in 241 Thln. Wasser lösen und bei 200⁰ ihr Wasser abgeben; das wasserfreie Salz, das beim stärkeren Erhitzen vorübergehend roth wird, ist nur schwierig in Wasser löslich und dient als Malerfarbe. Löst man das Salz in Trioxydlösung und verdampft, so erhält man rothe, zerfliessliche Krystalle von $CaCr_2O_7 + 3\,H_2O$.

Strontiumchromat, $SrCrO_4$, ist ein hellgelber Niederschlag, welcher in Wasser wenig, aber in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure leicht löslich ist.

Baryumchromat, $BaCrO_4$, ist ein in Wasser unlöslicher, gelber Niederschlag vom specif. Gew. 3,90, welcher sich nicht in Essigsäure, aber leicht in Salpetersäure, Salzsäure und wässeriger Chromsäure löst; aus der letzteren krystallisirt das Salz $BaCr_2O_7 + 2\,H_2O$ in gelben, sternförmig gruppirten Nadeln, die durch Wasser unter Ausscheiden des normalen Salzes zersetzt werden. Das normale Chromat wird als Farbe benutzt und manchmal „gelber Ultramarin" genannt.

Magnesiumchromat, $MgCrO_4 + 7\,H_2O$, krystallisirt aus einer Lösung von Magnesia in Chromsäure in citronengelben, leicht löslichen Säulen, welche das specif. Gew. 1,66 haben und mit Bittersalz isomorph sind.

Magnesiumkaliumchromat, $MgCrO_4 + K_2CrO_4 + 2\,H_2O$, scheidet sich beim Verdampfen einer mit Magnesia neutralisirten Lösung von Kaliumdichromat in gelben, vierseitigen Tafeln aus.

Magnesiumammoniumchromat, $MgCrO_4 + (NH_4)_2CrO_4 + 6\,H_2O$, erhält man aus der gemischten Lösung der beiden Salze in gelben Krystallen, welche isomorph mit dem entsprechenden Sulfat sind.

Chromate des Zinks. Aus einer Lösung von Zinksulfat fällt gelbes chromsaures Kalium das basische Salz $Zn_2(OH)_2CrO_4 + H_2O$ als leichten, pomeranzengelben Niederschlag; eine demselben ähnliche Verbindung, $2\,Zn_2(OH)_2CrO_4 + H_2O$, entsteht beim Erwärmen von Zinkcarbonat mit einer Chromsäurelösung. Kocht man Zinkoxyd oder ein Zinksalz mit Kaliumdichromat, so entsteht gelbes, unlösliches, wasserhaltiges $Zn_4(OH)_6CrO_4$.

Chromate des Cadmiums. Heisse Lösungen eines Cadmiumsalzes geben mit gelbem Kaliumchromat einen Niederschlag von $Cd_2(OH)_2CrO_4$, welcher bei 260⁰ unter Abgabe von Wasser in Cd_2OCrO_4 übergeht; das basische Cadmiumchromat wird als Malerfarbe benutzt.

(353) Bleichromat, $PbCrO_4$, findet sich als Rothbleierz oder Krokoït in rothen, glänzenden, monoklinen Prismen vom specif. Gew. 5,9 bis 6,1 in Sibirien, im Ural, in Brasilien, Ungarn und auf den Philippinen. Künstlich erhält man es in Krystallen, welche das specif. Gew. 6,118 haben, wenn man Bleichlorid mit Kaliumchlorat heftig erhitzt, sowie auch, wenn man Lösungen von Bleinitrat und normalem Kaliumchromat langsam in einander diffundiren lässt, wobei sich nach Monaten prachtvoll morgenrothe, diamantglänzende Nadeln bilden [1]).

Durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Kaliumdichromat entsteht ein schön gelber Niederschlag des normalen Chromats, welches unter dem Namen Chromgelb als Farbe vielfach Verwendung findet. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Kalilauge, sowie in heisser verdünnter Salpetersäure, aus welcher es sich beim Erkalten in schönen Krystallen von Rothbleierz abscheidet [2]). Ist die Kalilauge concentrirt, so tritt folgende Zersetzung ein:

$$PbCrO_4 + 2\,KOH = PbO + K_2CrO_4 + H_2O.$$

Durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf das Chromat bildet sich Bleisuperoxyd:

$$PbCrO_4 + 2\,KOH = PbO_2 + K_2CrO_4 + H_2$$ [3]).

Beim starken Erhitzen schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Da Bleichromat bei Rothgluth alle organischen Körper oxydirt, so wird es häufig in der Analyse angewandt, namentlich solcher Verbindungen, welche Chlor, Schwefel u. s. w. enthalten.

Das Chromgelb des Handels enthält häufig Beimischungen, namentlich Bleisulfat, welches gewöhnlich keine Verfälschung ist, sondern zur Darstellung der helleren Sorten dient, die man erhält, indem man eine Lösung von Kaliumdichromat mit Bleisulfat erwärmt oder die Lösungen von Bleinitrat oder Bleiacetat mit einer schwefelsäurehaltigen Lösung von rothem, chromsaurem Kalium fällt. Im Handel führen diese verschiedenen Sorten die Namen: Citrongelb, Neugelb, Parisergelb u. s. w.

Basisches Bleichromat, Pb_2CrO_5, findet als Farbe unter dem Namen Chromroth oder Chromzinnober Verwendung; man erhält es als ein schön rothes Pulver, wenn man Chromgelb mit kalter Natronlauge behandelt oder mit einer Lösung von normalem Kaliumchromat kocht. Die Einwirkung von Natronlauge auf Bleichromat lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

$$\begin{matrix} CrO_2{<}^{O}_{O}{>}Pb \\ CrO_2{<}^{O}_{O}{>}Pb \end{matrix} + 2\,NaOH = CrO_2{<}^{O-Pb-OH}_{O-Pb-OH} + Na_2CrO_4.$$

[1]) Drevermann, Ann. Chem. Pharm. 87, 121. — [2]) Bourgeois, Bull. Soc. Chim. 47, 583. — [3]) Vergl. M. Lachand u. Lepierre, Bull. Soc. Chim. de Paris 6, 230.



Durch Austritt von Wasser geht die Verbindung in Chromroth

$$CrO_2 \begin{array}{l} \diagup O-Pb \diagdown \\ \diagdown O-Pb \diagup \end{array} O$$

über. Als schön feuriges, krystallinisches Pulver gewinnt man es, indem man Chromgelb in geschmolzenen Salpeter einträgt und die Masse nach dem Erkalten rasch mit kaltem Wasser wäscht. Das Chromorange des Handels ist ein Gemisch von Chromroth und Chromgelb, das man durch Behandlung des letzteren mit Kalkmilch oder Fällen einer Bleilösung mit einer schwach alkalischen Lösung von Kaliumchromat erhält.

Ein anderes basisches Salz, $Pb_3Cr_2O_9$, kommt als Phönicit in rothen, tafelförmigen Krystallen oder derben Massen vom specif. Gew. 5,75 im Ural vor; künstlich hat man diese Verbindung, neben dem normalen Chromat, bei der Diffusion der Lösungen von Bleinitrat und Kaliumchromat erhalten, wobei sie sich in dunkelrothen Tafeln ausscheidet.

(354) Chromate des Kupfers. Bei Einwirkung einer concentrirten Chromsäurelösung auf Kupferhydroxyd entsteht das Dichromat $CuCr_2O_7 + 2H_2O$, welches braunschwarze, zerfliessliche Krystalle bildet; kocht man seine Lösung, so scheidet sich das basische Salz $Cu_3CrO_6 + 2H_2O$ als brauner Niederschlag aus; derselbe entsteht auch, wenn man kochende Lösungen von normalem Kaliumchromat und Kupfersulfat mischt; kalte Lösungen dagegen geben das Doppelsalz $K_2CrO_4 + Cu_3Cr_2O_9 + 2H_2O$, welches man durch Einwirkung von Kaliumdichromatlösung auf frisch gefälltes Kupferhydroxyd in hellbraunen, mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln erhält. Vauquelinit, $(CuPb)_3Cr_2O_9$, kommt in glänzenden, kleinen, monoklinen Krystallen oder derben Massen mit Rothbleierz vor und hat eine grüne bis braune Farbe.

Normales Silberchromat, Ag_2CrO_4, erhält man beim Eingiessen einer verdünnten Lösung von Kaliumchromat in eine concentrirte Silbernitratlösung als braunen, krystallinischen Niederschlag. Kocht man Silberoxyd längere Zeit mit einer Lösung von Kaliumdichromat, so erhält man dieselbe Verbindung als kirschrothes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Salpetersäure, Ammoniak und den Chromaten der Alkalimetalle. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten als grüne, metallisch glänzende Kruste ab, welche ein rothes Pulver giebt.

Silberdichromat, $Ag_2Cr_2O_7$, entsteht, wenn man eine Lösung des Kaliumsalzes in eine concentrirte Silberlösung tropft. Der scharlachrothe Niederschlag ist etwas in Wasser löslich und krystallisirt daraus in rothen, triklinen Krystallen, welche durch kochendes Wasser zersetzt werden.

Silberchromat-Ammoniak, $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$, erhält man durch Auflösen des normalen Salzes in Ammoniak und Verdampfen der Lösung in gelben, durchsichtigen Krystallen, die mit dem entsprechenden Sulfat isomorph sind und an der Luft Ammoniak verlieren.

Mercurochromat, Hg_2CrO_4, ist ein schön rother, krystallinischer Niederschlag, den man durch Zusatz von Kaliumdichromat zu überschüssigem Mercuronitrat erhält. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entweichen von Quecksilber und Sauerstoff, und schön grünes Chromioxyd bleibt zurück.

Mercurichromat, $HgCrO_4$, bildet sich beim Kochen gleicher Theile von Chromtrioxyd und Quecksilberoxyd mit Wasser; es krystallisirt in granatrothen, rhombischen Prismen, welche durch Wasser, namentlich schnell beim Erwärmen, unter Bildung des amorphen, unlöslichen basischen Salzes Hg_3CrO_6 zerlegt werden. Erwärmt man frisch gefälltes Schwefelquecksilber mit einer überschüssigen Lösung von Chromtrioxyd einige Stunden und trocknet das Product bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man ein ockerfarbiges Pulver, das die Zusammensetzung $2HgCrO_4 + HgS$ hat und beim Reiben, Schlagen oder Erhitzen sehr heftig explodirt.

Ferrichromat, $Fe_2(CrO_4)_3$, erhält man durch Fällen einer neutralen Eisenchloridlösung mit einer heiss gesättigten Lösung von Kaliumdichromat als feurig-gelben Niederschlag, welcher als Farbe unter dem Namen Sideringelb bekannt ist. Digerirt man Ferrihydroxyd mit einer Lösung von Chromtrioxyd und verdunstet, so erhält man eine in Wasser und Alkohol lösliche braune Masse von $Fe_2Cr_4O_{15}$.

Chromichromat, $Cr_2O_3 . CrO_3 = 3CrO_2$. Diese Verbindung, welche auch Chromdioxyd oder Chromperoxyd genannt wird, bildet sich beim gelinden Erhitzen von Chrominitrat, sowie durch theilweise Reduction des Trioxyds und Fällen eines Chromisalzes mit einem löslichen Chromat. Das so erhaltene braune Pulver ist leicht in Säuren löslich; Alkalien fällen aus dieser Lösung Chromihydroxyd, während ein Chromat in Lösung bleibt. Wäscht man das Chromichromat längere Zeit mit Wasser, so zerlegt es sich in Chromtrioxyd und unlösliches Chromioxyd. Leitet man Stickoxyd in eine mässig concentrirte Lösung von rothem, chromsaurem Kalium, so erhält man Chromichromat als dunkelrothbraunen Niederschlag, welcher bei 250° getrocknet ein schwarzes hygroskopisches Pulver giebt, das, im Salzsäurestrome erhitzt, Wasser, Chlor und Chromioxyd liefert.

Erhitzt man Chromylchloriddampf beinahe zum Glühen, so erhält man violette, durchscheinende Prismen von $Cr_4O_9 = Cr_2O_3 . 2CrO_3$, welche magnetisch sind und beim Glühen allmälig in Chromioxyd übergehen [1]).

---

[1]) Geuther, Ann. Chem. Pharm. 118, 61.



Chromylchlorid, CrO_2Cl_2.

Volumgewicht des Dampfes = 77,5.

(355) Diese Verbindung, welche auch Chromoxychlorid oder Chromacichlorid genannt wird, scheint von Thomson entdeckt worden zu sein [1]) und wurde von Berzelius und Wöhler [2]) näher untersucht. Zu seiner Darstellung erhitzt man ein geschmolzenes Gemenge von 10 Thln. Kochsalz und 12 Thln. Kaliumdichromat mit 30 Thln. concentrirter Schwefelsäure und rectificirt das Destillat, um freies Chlor zu entfernen, wiederholt in einem trockenen Strome von Kohlendioxyd.

Es entsteht auch beim Erwärmen von Chromtrioxyd in einem Salzsäurestrome, wobei es abdestillirt, während eine ölige, leicht in Wasser lösliche Flüssigkeit zurückbleibt [3]), welche wohl Chlorochromsäure ist. Die Bildungsweise aus Chromtrioxyd und Salzsäure spricht dafür, dass bei Einwirkung von Kochsalz, Kaliumdichromat und Schwefelsäure durch die letztere freie Chlorwasserstoffsäure und freie Chromsäure gebildet werden, welche die Bildung von Chromylchlorid veranlassen:

$$CrO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix} = CrO_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Chromylchlorid ist eine dunkelrothe, im reflectirten Lichte fast schwarz erscheinende, an der Luft rauchende, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 118° siedet und bei 25° das specif. Gew. 1,920 hat [4]). Die Verbindung absorbirt reichlich Chlor, löst leicht Jod auf und wird durch Wasser heftig zersetzt:

$$CrO_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} HHO \\ HHO \end{matrix} = CrO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Hydroxyde der Alkalien bewirken folgende Zersetzung:

$$CrO_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} KOH \\ KOH \end{matrix} = CrO_2 \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Die Dampfdichte des Chromylchlorids, auf Luft als Einheit bezogen, ist 5,39 (Bineau); es explodirt heftig mit Phosphor, entzündet Schwefel, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Alkohol und viele andere organische Verbindungen. Mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff geht es eigenthümliche Verbindungen ein. Erhitzt man es in einem zugeschmolzenen Rohre auf 180° während drei bis vier Stunden, so entsteht Trichromylchlorid, $Cr_3O_6Cl_2$, als schwarzes, an der Luft zerfliessliches Pulver [5]).

---

[1]) Phil. Trans. 1827, S. 159. — [2]) Pogg. Ann. 33, 343. — [3]) Moissan, Compt. rend. 98, 1581. — [4]) Thorpe, Ann. Chem. Pharm. 149, 161. — [5]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. 23, 31.



Chlorochromate.

(356) Chlorochromsäure, $CrO_2Cl(OH)$, ist wahrscheinlich die oben erwähnte Flüssigkeit, welche sich, neben Chromylchlorid, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chromtrioxyd bildet.

Kaliumchlorochromat, $KCrO_3Cl$, ist von Péligot [1]) entdeckt worden und bildet sich beim gelinden Erhitzen von 3 Thln. Kaliumdichromat mit 4 Thln. concentrirter Salzsäure und etwas Wasser, sowie auch durch Zusatz von Chromylchlorid zu einer gesättigten Kaliumchloridlösung:

$$CrO_2Cl_2 + KCl + H_2O = KCrO_3Cl + 2HCl.$$

Es krystallisirt in grossen, rothen Prismen oder Tafeln vom specif. Gew. 2,497, welche von Wasser theilweise zersetzt werden, sich aber aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren lassen. Nach G. Hurfeld [2]) kann das Salz bis 100° ohne Zersetzung erhitzt werden. Bei 250° beginnt Chlorentwickelung, welche bei 280° stärker wird und bei 600° aufhört. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, so geht eine chlorhaltige, gelb gefärbte Verbindung in Lösung, während ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Trockenes Ammoniak verwandelt das Chlorochromat in ein Gemisch von Salmiak, Kaliumchlorid und Chromokaliumchromat, $CrK_2(CrO_4)_2$, welches in braunrothen, hexagonalen Blättern krystallisirt. Leitet man aber Ammoniak zu dem in Aether suspendirten Salze, so entsteht Kaliumamidochromat, $KCrO_3NH_2$, das in granatrothen Prismen krystallisirt und von Stickstofftrioxyd in wässeriger Lösung unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Kaliumdichromat zersetzt wird:

$$2KCrO_3NH_2 + N_2O_3 = 2N_2 + 2H_2O + K_2Cr_2O_7.$$

Natriumchlorochromat, $NaCrO_3Cl + H_2O$, krystallisirt in harten, dunkelrothen, das Licht prachtvoll brechenden Prismen, welche leicht schmelzen und sich zersetzen (Prätorius).

Baryumchlorochromat konnte Péligot nicht erhalten, aber Prätorius stellte es dar, indem er in Essigsäure, $C_2H_4O_2$, Baryumchromat in Chromylchlorid suspendirte, umschüttelte und dann eine concentrirte Lösung von Chromtrioxyd zusetzte. Es bildet grosse, gelbrothe, durchsichtige Krystalle von der Formel $Ba(CrO_3Cl)_2 + 2H_2O + C_2H_4O_2$, die sehr unbeständig sind. Setzt man Salzsäure zu seiner Mutterlauge, so erhält man die Verbindung $Ba(CrO_3Cl)Cl$ in kleinen, goldglänzenden Täfelchen oder Prismen, die sehr hygroskopisch sind und sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Baryumchromat zersetzen [3]).

---

[1]) Journ. pharm., Juli 1833. — [2]) Journ. prakt. Chem. 50, 93. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 201, 1.



Péligot hat ferner die Chlorochromate des Ammoniums, Calciums und Magnesiums, und **Prätorius** die des Strontiums, Zinks, Nickels und Kobalts dargestellt.

Chromylfluorid, CrO_2F_2, wurde von **Unverdorben** entdeckt und für Chromhexafluorid, CrF_6, gehalten [1]. Seine richtige Zusammensetzung wurde von **Oliveri** erkannt [2]. Man erhält es durch Erwärmen eines Gemisches von 4 Thln. geglühtem Bleichromat, 3 Thln. reinem Flussspath und 5 Thln. rauchender Schwefelsäure in einem Gefässe aus Blei oder Platin. Es ist ein rothes Gas, welches die Schleimhäute heftig angreift und bei niedriger Temperatur sich zu einer blutrothen rauchenden und sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Von Wasser wird es in Flusssäure und Chromtrioxyd zersetzt; letzteres erhält man sehr rein, wenn man den Dampf in ein angefeuchtetes, mit nassem Filtrirpapier überdecktes Platingefäss leitet, in welchem es sich in rothen, lockeren Flocken abscheidet.

Kaliumfluochromat, $KCrO_3F$, entsteht beim Erhitzen des rothen chromsauren Kaliums mit concentrirter Flusssäure in einer Platinschale und krystallisirt in rothen, quadratischen Pyramiden, welche von heissem Wasser in Kaliumdichromat und Flusssäure zersetzt werden.

Die Constitution der Chromate, Chlorochromate und ähnlicher Verbindungen.

(357) Wie wir in der Schwefelsäure und deren Derivaten die Existenz des zweiwerthigen Radicals Sulfuryl, SO_2, annahmen, so können wir die Chromate und deren Abkömmlinge als Verbindungen des Radicals Chromyl, CrO_2, ansehen und die Constitution obiger Verbindungen durch folgende Formeln erklären:

Schwefelsäure:

$$SO_2<{OH \atop OH}$$

Chromsäure:

$$CrO_2<{OH \atop OH}$$

Kaliumchromat:

$$CrO_2<{OK \atop OK}$$

Chromylchlorid:

$$CrO_2<{Cl \atop Cl}$$

Kaliumdichromat:

$$\begin{array}{l} CrO_2<{OK \atop O} \\ CrO_2<OK \end{array}$$

Kaliumchlorochromat:

$$CrO_2<{OK \atop Cl}$$

[1] Trommsd. N. Journ. Pharm. 6, 22. — [2] Gaz. chim. ital. 19, 218.

Kaliumtrichromat:

$$\begin{array}{l} CrO_2 < {}^{OK}_{O} \\ CrO_2 < {}_{O} \\ CrO_2 < {}_{OK} \end{array}$$

Trichromylchlorid:

$$\begin{array}{l} CrO_2 < {}^{Cl} \\ CrO_2 < \\ CrO_2 < {}_{Cl} \end{array}$$

Basisches Zinkchromat:

$$CrO_2 < {}^{OZnOH}_{OZnOH}$$

Kaliumnitrotrichromat:

$$\begin{array}{l} CrO_2 < {}^{OK}_{O} \\ CrO_2 < {}_{NO_2} \end{array}$$

Basisches Bleichromat:

$$CrO_2 < {}^{OPb}_{OPb} > O$$

Kaliumnitrotrichromat:

$$\begin{array}{l} CrO_2 < {}^{OK}_{O} \\ CrO_2 < {}_{O} \\ CrO_2 < {}_{NO_2} \end{array}$$

Chromojodsäure, $JO_2.O.CrO_2.OH + 2H_2O$, erhält man durch Auflösen gleicher Molecüle Jodsäure und Chromtrioxyd in Wasser und Eindampfen über Schwefelsäure in rubinrothen, rhombischen und zerfliesslichen Krystallen:

$$JO_2.OH + HO.CrO_2.OH = JO_2.O.CrO_2.OH + H_2O.$$

Kaliumchromojodat, $JO_2.O.CrO_2.OK$, bildet sich beim Eindampfen einer Lösung von Jodsäure und Kaliumdichromat, oder wenn man Kaliumjodat in Chromsäure löst. Wenn letztere im Ueberschusse vorhanden ist, krystallisirt es in orangegelben Tafeln, sonst aber erhält man glänzend rothe, gewöhnlich zu Krusten vereinigte Krystalle. Wasser zersetzt es in Jodsäure und Kaliumdichromat, das auch beim Erhitzen zurückbleibt, während Jod und Sauerstoff entweichen [1]).

Perchromsäure entsteht, wenn man Wasserstoffdioxyd zu einer wässerigen Chromtrioxydlösung oder einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung eines Chromats setzt; man erhält eine tief blaue Lösung, deren Farbe am tiefsten, wenn man auf 1 Mol. Chromtrioxyd 2 Mol. Wasserstoffdioxyd anwendet, wonach der Verbindung die Formel H_4CrO_7 zukäme. Dieselbe zersetzt sich rasch unter Abscheidung von Chromioxyd. Schüttelt man die frisch bereitete Lösung mit Aether, so nimmt derselbe die Perchromsäure auf; diese Lösung ist beständiger als die wässerige; beim Verdunsten hinterlässt sie Chromtrioxyd; dieselbe Zersetzung bringen Alkalien hervor, indem sich unter Sauerstoffentwickelung ein Chromat bildet. Das Färbevermögen der Perchromsäure ist so gross, dass man ihre Bildung als empfindliche Reaction auf Chromsäure und Wasserstoffdioxyd benutzt.

Nach Berthelot [2]) findet bei der Einwirkung von Chromtrioxyd und Wasserstoffsuperoxyd auf einander sowohl Reduction des Wasser-

[1]) Berg, Compt. rend. 104, 1514. — [2]) Compt. rend. 108, 24, 157, 477.

stoffsuperoxyds als des Chromtrioxyds statt. Je nachdem man Wasserstoffsuperoxyd zu der Chromtrioxydlösung oder umgekehrt letztere zum Wasserstoffsuperoxyd fliessen lässt, ist die Abgabe von Sauerstoff verschieden. Im ersteren Falle verläuft die Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$Cr_2O_6 + 3H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3O_2 + 3H_2O,$$

im zweiten Falle:

$$Cr_2O_6 + H_2O_2 = Cr_2O_7 + H_2O$$
$$Cr_2O_7 + 4H_2O_2 = Cr_2O_3 + 4O_2 + 4H_2O.$$

Durch Einwirkung von Barytwasser auf Chromtrioxyd bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd erhielt Péchard [1]) eine stark explosive Verbindung, welche wahrscheinlich der Formel $BaCrO_5$ oder $BaO_2 . CrO_3$ entspricht.

Chrom und Schwefel.

(358) Chromosulfid, CrS, ist ein schwarzes Pulver, welches man durch Erhitzen des Chromisulfids in Wasserstoff erhält.

Chromochromisulfid, Cr_3S_4, entsteht, wenn man ein Gemisch von Chromioxyd und Schwefel in einem Strome von Wasserstoff glüht. Grauschwarzes Pulver, welches von kochender, concentrirter Salzsäure kaum angegriffen wird, sich aber in Salpetersäure löst.

Chromsesquisulfid oder Chromisulfid, Cr_2S_3, erhält man beim Erhitzen von Chrom mit Schwefel, oder wenn man Chromichlorid sowie das Trioxyd in einem Strome von Schwefelwasserstoff glüht. Es bildet ein grauschwarzes, metallisch glänzendes Pulver oder biegsame Krystalle vom specif. Gew. 3,77, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu grünem Oxyd und in Chlor zu Chlorschwefel und Chromchlorid; von rauchender Salpetersäure wird es nicht angegriffen. Auf nassem Wege lässt sich diese Verbindung nicht erhalten, da lösliche Sulfide aus Chromisalzen das Hydroxyd unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff fällen:

$$Cr_2Cl_6 + 6H_2O + 3(NH_4)_2S = Cr(OH)_6 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

Chrom und Stickstoff.

(359) Chromnitrid, N_2Cr_2, bildet sich durch directe Vereinigung der Elemente bei Rothgluth [2]) und beim Ueberleiten von Ammoniak über erhitztes Chromichlorid. Es ist ein schwarzes, schweres, leicht abfärbendes Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft auf 200° verbrennt. Kaltes Chlor greift es nicht an; beim Erhitzen in einem Strome des Gases erfolgen erst kleine Explosionen durch den gebildeten

[1]) Compt. rend. 113, 39. — [2]) Briegleb und Geuther, Ann. Chem. Pharm. 123, 293.

Chlorstickstoff, und schliesslich bleibt Chromchlorid zurück. Die Verbindung verändert sich nicht beim Glühen in Wasserstoff oder Wasserdampf und wird nicht von Aetzkali, Salzsäure oder Salpetersäure angegriffen; concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Chromalaun:

$$Cr_2N_2 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Chrom und Phosphor.

Chromphosphid, P_2Cr_2, entsteht, wenn man Phosphordampf über glühendes Kaliumchromat leitet; dasselbe bleibt nach dem Ausziehen der schwarzen Masse mit Wasser als graues, krystallinisches, metallisch glänzendes Pulver zurück, welches, in Sauerstoff erhitzt, zu Chromiphosphat verbrennt.

Erkennung und Bestimmung des Chroms.

(360) Chromioxyd erkennt man in seinen unlöslichen Verbindungen häufig schon an deren charakteristischer grüner Färbung, sowie daran, dass sie vor dem Löthrohre eine Perle von Borax oder Phosphorsalz smaragdgrün färben, welche Farbe in der Oxydations- und Reductionsflamme unverändert bleibt. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter erhält man eine gelbe Masse, welche Chromat enthält; die wässerige, mit Essigsäure angesäuerte Lösung zeigt die Reactionen der Chromsäure.

Kaustisches Kali oder Natron geben in Lösungen der Chromisalze grüne Niederschläge, die sich im Ueberschusse des Alkalis lösen und beim Kochen der Lösung wieder vollständig gefällt werden. Man benutzt dieses Verhalten, um Chrom von Aluminium zu trennen, mit dem, wie schon erwähnt, es bei der Analyse zusammen erhalten wird. Enthält aber die Lösung grössere Mengen von Zinksalzen oder Magnesiumsalzen, so bilden sich die in Alkalien unlöslichen Chromite dieser Metalle und dieselben werden dann in den folgenden Operationen zusammen mit Eisen gefällt. In diesem Falle schmilzt man den Niederschlag mit Soda und Salpeter, löst in Wasser, säuert mit Essigsäure an und prüft das Filtrat auf Chromsäure.

Das Erkennen der Chromsäure wird durch die lebhaften gelben bis rothen Farben ihrer Salze sehr erleichtert; die Lösung der normalen Salze wird durch Säuren in die gelbrothe der Dichromate und durch Alkalien wieder in die gelbe der normalen Salze übergeführt. Silbernitrat fällt die normalen Salze purpurroth und die Dichromate dunkelroth; beide Niederschläge sind in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure leicht löslich. Baryumchlorid giebt in Lösungen der normalen Chromate einen hellgelben Niederschlag von Baryumchromat, und Bleiacetat fällt ein schweres gelbes Pulver, das nicht in Salpetersäure löslich ist, von wenig Aetzkali roth gefärbt und von einem Ueberschuss gelöst wird; auf Zusatz von Essigsäure fällt wieder Bleichromat nieder. Alle

Chromate werden in saurer Lösung durch reducirende Körper in Chromisalze verwandelt; im trockenen Zustande mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt, erhält man rothe Dämpfe von Chromylchlorid, welche sich zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichten, die mit Ammoniak eine gelbe Lösung von Ammoniumchromat giebt.

Die Chromsalze ertheilen der Flamme keine Färbung; die Lösung des Chromichlorids giebt ein Funkenspectrum, in welchem zwei Linien mit den folgenden Wellenlängen am charakteristischsten sind:

$$\alpha = 5205, \quad \beta = 4255.$$

Das Funkenspectrum des Metalles enthält eine Anzahl von Linien; die hellsten dieser sind die folgenden:

$$\text{Im Grünen}\begin{cases}5207{,}6\\5205{,}2\\5205{,}7\end{cases} \qquad \text{Im Dunkelblau}\begin{cases}3289{,}4\\4274{,}6\\4253{,}9\end{cases}$$

(361) Um Chrom in Chromisalzen quantitativ zu bestimmen, fällt man die heisse Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak, erhitzt die Flüssigkeit bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht ihn, wobei Chromioxyd zurückbleibt, welches gewogen wird.

In den Chromaten bestimmt man das Chrom entweder durch Fällen der Essigsäure enthaltenden Lösung mit Bleiacetat und Wägen des zu schwacher Rothgluth erhitzten Bleichromats, oder man erwärmt die Lösung mit Salzsäure und Alkohol, um Chromichlorid zu bilden, das wie oben bestimmt wird. Eine sehr gute Methode ist auch, die neutrale oder wenig Salpetersäure enthaltende Lösung mit Mercuronitrat zu fällen und den gewaschenen und getrockneten Niederschlag durch Glühen in Chromioxyd zu verwandeln.

Um für technische Zwecke den Gehalt an Chrom zu bestimmen, glüht man etwa 0,5 g des höchst fein zerriebenen Pulvers mit einem Gemische von 10 g Aetznatron und 15 g Magnesia eine Stunde lang über dem Bunsen'schen Brenner und rührt öfters mit einem dicken Platindrahte um. Man kocht die Schmelze mit Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und bestimmt das Chrom volumetrisch mit Ammoniumferrosulfat. Will man seine Menge gravimetrisch ermitteln, so muss man die saure Lösung mit Ammoniak alkalisch machen und unter Zusatz von Ammoniumoxalat und -carbonat so lange kochen, bis alles freie Ammoniak ausgetrieben ist, filtrirt dann die Thonerde, die etwas Kalk und Magnesia enthält, ab, und verfährt mit dem Filtrate, wie oben angegeben [1]).

Das Atomgewicht des Chroms ist in neuerer Zeit wiederholt bestimmt worden, da die Werthe, welche verschiedene Chemiker früher

---

[1]) Christomanos, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 16.



erhielten, wesentlich unter sich abweichen, was auch in den angewendeten Methoden begründet gewesen sein mag [1]). Die Versuche Berlin's [2]), welcher reines Silberchromat analysirte, ergaben den Werth 52,4 bis 52,5. Kessler [3]) fand aus dem Vergleiche der äquivalenten Mengen von Kaliumdichromat und Kaliumchlorat, welche eine gegebene Menge von Arsentrioxyd in Arsensäure verwandelt, die Zahl 52,2, während Siewert [4]) aus der Analyse des violetten Chlorids das Atomgewicht 52,0 berechnete, und Baubigny, welcher das wiederholt durch Alkohol gefällte, violette Sulfat durch Glühen in das Oxyd verwandelte, den Werth 52,1 erhielt [5]).

L. G. Rawson [6]) erhielt, als Mittel aus sechs Versuchen, den Werth 52,061. G. Meineke [7]), welcher im Jahre 1891 die Bestimmung des Atomgewichtes in sorgfältigster Weise ausführte, fand, im Mittel aus neun gewichtsanalytischen Bestimmungen (O = 15,96; Cl = 35,37; Ag = 107,66), 51,99. Jodometrische Analysen führten zu dem Werthe 52,02. Als Mittel aus allen Analysen ergab sich die Zahl 51,94. Die Zahl 52,0 stimmt mit der Rawson'schen Atomzahl überein und dürfte dieselbe als Atomgewicht des Chroms anzusehen sein.

Molybdän.

Mo = 96,0.

(362) Der Name Molybdaena, welcher sich in den Schriften von Dioskorides und Plinius findet, ist von μόλυβδος, Blei, abgeleitet und diente ursprünglich zur Bezeichnung verschiedener bleihaltiger Substanzen. Später legte man diesen Namen dem Bleiglanz und den demselben ähnlich aussehenden Substanzen bei, welche auch Plumbago, Wasserblei oder Reissblei, genannt wurden, welche Bezeichnungen sich schliesslich auf den Graphit und das demselben sehr ähnlich sehende und als Mineral vorkommende Schwefelmolybdän übertrugen; auch der Grauspiessglanz, sowie der Braunstein, welchen Linné *molybdaenum magnesii* nennt, scheinen damit verwechselt worden zu sein.

Der Unterschied zwischen den beiden ersteren Mineralien wurde zuerst von Scheele bewiesen in einer Abhandlung über das Wasserblei (*molybdaena*) 1778 und einer anderen über das Reissblei (*plumbago*) 1779. Durch Erhitzen des ersteren mit Salpetersäure erhielt er Schwefelsäure und eine eigenthümliche weisse Erde, welche er als eine Säure (säurenbildendes Oxyd) erkannte und *acidum molybdaenae* nannte. Er nahm an, dass das Wasserblei eine Verbindung derselben mit Schwefel sei. Bergman äusserte 1781, dass die neue Erde wahr-

---

[1]) Strecker, Best. d. Atomgew., S. 62. — [2]) Journ. prakt. Chem. 38, 145. — [3]) Pogg. Ann. 113, 137. — [4]) Zeitschr. ges. Naturw. 17, 530. — [5]) Compt. rend. 98, 146. — [6]) Journ. of Chem. Soc. 55, 213. — [7]) Ann. Chem. Pharm. 261, 339.



scheinlich ein Metallkalk ist, und 1782 berichtete er, Hjelm habe daraus ein Metall dargestellt; dessen Versuche wurden aber erst 1790 bekannt.

Ein anderes molybdänhaltiges Mineral, der gelbe Bleispath (Bleimolybdat) aus Kärnthen, wurde 1781 von Jacquin dem Aelteren untersucht; er fand darin Blei, liess aber unbestimmt, mit welcher Säure es darin verbunden ist. Salzwedel, welcher es 1790 analysirte, glaubte, dass es ein Bleisalz der Wolframsäure sei; aber Klaproth zeigte 1797 seine richtige Zusammensetzung. Die Verbindungen des Molybdäns wurden dann von Berzelius näher untersucht.

(363) Das Molybdän findet sich gewöhnlich als Molybdänglanz, MoS_2, und Molybdänbleispath, $PbMoO_4$, seltener als Molybdänocker, MoO_3, und Pateraït, $CoMoO_4$. Manche Eisenerze enthalten Spuren von Molybdän, welche in das Roheisen und in die Frischschlacken übergehen. Die Eisensauen, welche sich beim Verschmelzen des Mansfelder Kupferschiefers bilden, enthalten 9 bis 28 Proc. Molybdän [1]).

Um das Metall darzustellen, erhitzt man das Trioxyd, MoO_3, oder eines seiner Chloride im Wasserstoffstrome zur Rothgluth [2]). Die Reduction des Trioxyds gelingt nicht leicht vollständig, weshalb man zum Schlusse in trockenem Chlorwasserstoff erhitzt, wobei das noch vorhandene Trioxyd sich in die flüchtige Verbindung $MoO_3Cl_2H_2$ verwandelt [3]).

H. Moissan (Compt. rend. **120**, 1320) erhielt das Molybdän durch Reduction des Dioxyds (nach der Methode von Buchholz dargestellt) mittelst Zuckerkohle im Lichtbogen. Es werden hierzu 300 g MoO_2 mit 30 g Zuckerkohle innig gemengt und mit einem Strome von 800 Ampère und 60 Volt circa 6 Minuten lang erhitzt. Erhitzt man länger, so tritt eine Verbindung des Molybdäns mit Kohlenstoff ein. Es ist erforderlich, dass das Molybdänoxyd im Ueberschusse vorhanden ist, bei einem Ueberschusse von Kohle und bei längerem Erhitzen bildet sich das Carbid Mo_2C. Nach den Angaben von Moissan ist Molybdän schmelzbar und hämmerbar wie Eisen; in der Wärme lässt es sich schmieden. Das specifische Gewicht desselben beträgt 9,01, gegenüber 8,6, welches Debray (Compt. rend. **46**, 1098) angegeben hat.

Durch elektrolytische Zersetzung von saurem, molybdänsaurem Natrium erhielten Stavenhagen und Engels (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2280) eine Bronze von der Zusammensetzung $Na_2Mo_5O_{15}$, welche in blauen, quadratischen Säulen krystallisirt.

Das Molybdän oxydirt sich an der Luft nur beim Erhitzen; es zersetzt Wasser bei Rothgluth und löst sich leicht in Salpetersäure, in heisser, concentrirter Schwefelsäure und in Königswasser. Von Fluss-

[1]) Heine, Journ. prakt. Chem. 9, 177. — [2]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 94, 255. — [3]) Liechti und Kempe, Ann. Chem. Pharm. 169, 344.

säure, verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es nicht angegriffen. Mit Sauerstoff bildet es die folgenden Verbindungen:

Molybdänmonoxyd	MoO
Molybdänsesquioxyd	Mo_2O_3
Molybdändioxyd	MoO_2
Molybdäntrioxyd	MoO_3

Von diesen sind die drei ersten Basen; von ihren Salzen sind jedoch nur die Chloride und Bromide genauer untersucht; das Trioxyd ist, wie das entsprechende Oxyd des Chroms, ein säurenbildendes Oxyd.

Molybdänmonoxyd und entsprechende Salze.

(364) Molybdänmonoxyd, MoO, erhält man als wasserhaltiges, schwarzes Pulver durch Einwirkung von heisser Kalilauge auf das entsprechende Chlorid oder Bromid.

Molybdändichlorid, $MoCl_2$, entsteht durch Erhitzen des Trichlorids in einem Strome von trockenem Kohlendioxyd:

$$Mo_2Cl_6 = MoCl_2 + MoCl_4.$$

Das Tetrachlorid verflüchtigt sich, und das Dichlorid bleibt als gelbe, luftbeständige und sehr schwer flüchtige Masse zurück, welche nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löslich ist und sich daraus wieder amorph ausscheidet[1]). Es ist auch löslich in Chlorwasserstoffsäure, heisser Schwefelsäure und Alkalien, aus denen sich beim Kochen das Monoxyd abscheidet.

Aus seiner salzsauren Lösung krystallisirt beim Stehen das Hydrat, $MoCl_2 + H_2O$, in hellgelben, in Wasser unlöslichen Schuppen; aber beim Abdampfen der warmen Lösung erhält man lange Prismen von $MoCl_2 + 2H_2O$, die in Wasser löslich sind, und aus einer Lösung des Chlorids in heisser Salzsäure scheiden sich lange, glänzende Nadeln von $MoCl_2 + 3H_2O$ aus, die in Wasser sich nicht lösen, aber dadurch unter Abgabe von Salzsäure zersetzt werden.

Molybdändibromid, $MoBr_3$, entsteht beim Zersetzen des Tribromids durch Erhitzen und bildet eine gelbrothe, unschmelzbare Masse, welche nicht löslich in Wasser und Säure ist.

Die Molecularformeln dieser Verbindungen sind wahrscheinlich das Dreifache der oben angegebenen; löst man nämlich das Chlorid in Kalilauge, so fällt auf Zusatz von Essigsäure die Verbindung $Mo_3Cl_4(OH)_2 + 2H_3O$ als hellgelber, amorpher Niederschlag aus. Diese Verbindung, welche Chloromolybdänhydroxyd genannt wird, hat basische Eigenschaften und bildet mit Säuren wohl definirte Salze, zu denen auch das Dichlorid gehört[2]).

---

[1]) Liechti und Kempe, Ann. Chem. Pharm. 169, 351. — [2]) Blomstrand, Journ. prakt. Chem. 77, 100.

Chlormolybdänbromid, $Mo_3Cl_4Br_2 + 3H_2O$, erhält man durch Erhitzen des Hydroxyds oder auch des Chlorids mit Bromwasserstoffsäure; es krystallisirt beim Erkalten in glänzenden, rothgelben Schuppen, welche in Wasser und verdünnter Salzsäure kaum löslich sind. Dampft man die Mutterlauge dieser Verbindung ein, so krystallisiren wohl ausgebildete rothgelbe Prismen von $Mo_3Cl_4Br_2 + 6H_2O$, die in Wasser löslich sind, aber davon unter Abscheidung eines körnigen Pulvers zersetzt werden.

Mit Jodwasserstoff erhält man ganz ähnliche Verbindungen.

Brommolybdänhydroxyd, $Mo_3Br_4(OH)_2 + 8H_2O$. Löst man Molybdändibromid in einem verdünnten Alkali und lässt an der Luft stehen, oder setzt man Salmiak zu der heissen Lösung, so erhält man diese Verbindung in goldgelben, glänzenden, fast würfelförmigen Rhomboëdern, welche beim Trocknen über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser verlieren und dunkel mennigeroth werden; bei 100° geht alles Wasser weg und ein schön rothes Pulver bleibt zurück.

Brommolybdänchlorid, $Mo_3Br_4Cl_2 + 3H_2O$, erhält man auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure zu der alkalischen Lösung des Hydroxyds als schweres, gelbes Pulver.

Brommolybdänfluorid, $Mo_3Br_4F_2$, wird durch Flusssäure ähnlich wie das Chlorid erhalten und gleicht demselben.

In ähnlicher Weise entsteht das Sulfat, $Mo_3Br_4SO_4 + 3H_2O$, als rein gelber Niederschlag, während, wenn die Lösung des Hydroxyds mit Ammoniummolybdat und Essigsäure versetzt wird, man das Molybdat, $Mo_3Br_4MoO_4 + H_2O$, als rothgelben Niederschlag erhält.

Molybdänsesquioxyd und entsprechende Salze.

(365) Molybdänsesquioxyd, Mo_2O_3, bildet sich, wenn man die Lösung eines der höheren Oxyde mit Natriumamalgam, Zink u. s. w. behandelt. Wendet man das Trioxyd an, so wird die farblose Lösung erst blau, dann rothbraun und endlich schwarz. Durch Fällen mit Ammoniak, Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser und Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100° erhält man das Hydroxyd $Mo_2(OH)_6$ als braunschwarzen Niederschlag. Glüht man es gelinde bei Luftabschluss, so entweicht Wasser, und das Sesquioxyd bleibt als pechschwarze Masse zurück (Berzelius); als graues, metallisches Pulver erhält man es, wenn man das Trioxyd im Wasserstoffstrome heftig glüht [1]).

Das Sesquioxyd ist unlöslich in Säuren; das Hydroxyd löst sich darin nur schwierig; die concentrirten Lösungen der Salze sind schwarz oder bei überschüssiger Säure dunkel purpurfarben; bei starker Ver-

---

[1]) Svanberg u. Struve, Abhandl. d. Stockholmer Akad. für 1848 und Ann. Chem. Pharm. 68, 209, 293.



dünnung sind sie mit graubrauner Farbe durchsichtig. In fester Form sind sie dunkelgrau bis schwarz; sie schmecken zusammenziehend und nicht metallisch, oxydiren sich nur langsam an der Luft, werden durch Alkalien unter Bildung des Hydroxyds gefällt und geben mit Ammoniumsulfid einen braunen Niederschlag, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Schwefelwasserstoff fällt sie ebenfalls, aber langsam. Phosphorsaures Natrium erzeugt in den Salzlösungen eine braunschwarze Fällung.

Molybdäntrichlorid oder Molybdänsesquichlorid, Mo_2Cl_6, entsteht, wenn man das reine Pentachlorid im Kohlendioxydstrome verflüchtigt und dabei die Röhre an einer Stelle stark erhitzt. Das Chlorid setzt sich dahinter als kupferrothe, krystallinische Kruste ab [1]). Erhitzt man das Pentachlorid in einem Strome von Wasserstoff auf 250°, so erhält man das Trichlorid als eine dem rothen Phosphor täuschend ähnlich sehende Masse, oder, wenn es sich an die Glaswand anlegt, in kupferrothen Lamellen (Liechti und Kempe). An der Luft erhitzt, bildet es erst ein weisses, wolliges Sublimat, dann wenig braunrothe und schliesslich prachtvoll blaue Dämpfe, während unreines Dichlorid zurückbleibt. Es ist in kaltem Wasser nicht löslich, wird von kochendem zersetzt, löst sich auch nicht in Salzsäure, aber leicht in heisser Salpetersäure und in Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Erhitzen grün wird.

Löst man das Hydroxyd in Salzsäure, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die beim Abdampfen zu einer schwarzen, erst zähen und dann rissigen Masse eintrocknet.

Molybdäntribromid, Mo_2Br_6, bildet sich durch Einwirkung von Bromdampf auf erhitztes Molybdän und sublimirt als eine dichte, verfilzte Masse von haarfeinen, langen, schwarzgrünen Nadeln, welche nicht in Wasser, kalter, verdünnter Salpetersäure und kochender Salzsäure löslich sind. Beim Kochen mit Alkalien liefert es Sesquihydroxyd (Blomstrand).

Molybdändioxyd und entsprechende Salze.

(366) Molybdändioxyd, MoO_2, entsteht, wenn man das Metall oder das Sesquioxyd gelinde an der Luft erhitzt. Glüht man Natriumtrimolybdat einige Stunden im Wasserstoffstrome und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt das Dioxyd als glänzendes, tombakbraunes Pulver zurück [2]); schmilzt man dasselbe Salz und setzt dann ein Drittel seines Gewichtes Zink in kleinen Stückchen zu, erhitzt noch einige Zeit und zieht die Schmelze erst mit Kalilauge und dann mit Salzsäure aus, so erhält man die Verbindung in dunkelblauen, dem subli-

[1]) Blomstrand, Journ. prakt. Chem. 71, 453. — [2]) Svanberg und Struve, loc. cit.



mirten Indigo ähnlichen Prismen, welche im durchfallenden Lichte violettroth erscheinen [1]), während, wenn man das Trioxyd mit Ammoniummolybdat, Potasche und Bortrioxyd bei hoher Temperatur zusammenschmilzt, sich kleine, metallglänzende, bleigraue bis kupferrothe, tetragonale Prismen bilden [2]). Es wird nicht von Kalilauge oder Salzsäure angegriffen; beim Erhitzen mit Salpetersäure und beim Glühen in Wasserdampf verwandelt es sich in Molybdäntrioxyd.

Molybdäntetrahydroxyd, $Mo(OH)_4$, erhält man durch Fällen einer Lösung des Pentachlorids oder Ammoniummolybdäntetrachlorids mit Ammoniak als rostfarbigen, nach dem Trocknen dunkelbraunen Niederschlag, der sich langsam und nicht reichlich in Wasser zu einer gelben oder, wenn gesättigt, dunkelrothen Flüssigkeit löst, welche Lackmus röthet, schwach herbe und etwas metallisch schmeckt und durch Salze gefällt wird. In verschlossenen Gefässen gesteht sie nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte.

Das geglühte Dioxyd löst sich nicht in wässerigen Säuren, wohl aber das Hydroxyd. Salze des Dioxyds entstehen auch, wenn man überschüssiges Molybdän mit der betreffenden Säure übergiesst und dann die berechnete Menge von Salpetersäure eintropft. Ihre concentrirten Lösungen sind schwarz; beim Verdünnen werden sie blaugrün, grüngelb, dunkelroth, rostfarben und endlich gelb. Sie schmecken herbe, säuerlich und hintennach metallisch. An der Luft färben sie sich unter Aufnahme von Sauerstoff blau, und Zink erzeugt einen schwarzen Niederschlag von $Mo_2(OH)_6$. Mit Alkalien geben sie einen rostbraunen Niederschlag und gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid verhalten sie sich wie die vorhergehenden Salze. Pechard [3]) erhielt durch Auflösen des Molybdändioxyds in Cyankalium ein in blauen Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung: $MoO_2 . (CN)_2 . 2KCN$. Auch das durch Fällen einer sauren Dioxydlösung mit Schwefelwasserstoff entstehende Molybdändisulfid liefert mit Cyankalium ein analog zusammengesetztes Salz: $MoS_2(CN)_2 . 2KCN$.

Molybdäntetrachlorid, $MoCl_4$, erhält man neben Dichlorid, wie schon erwähnt, durch Erhitzen des Sesquichlorids in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd, wobei es sich als intensiv gelber Dampf verflüchtigt, welcher sich zu einem braunen, undeutlich krystallinischen Pulver verdichtet; an der Luft wird es blaugrün und zerfliesst dann zu einer braunen Flüssigkeit. In Salzsäure ist es nur wenig löslich und von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blaugrüner Färbung aufgenommen.

Molybdäntetrabromid, $MoBr_4$, entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung des Sesquibromids in schwarzen, glänzenden Nadeln,

[1]) Ullik, Ann. Chem. Pharm. **144**, 204. — [2]) Mauro und Panebianco, Gaz. chim. ital. **11**, 510; Muthmann, Ann. Chem. Pharm. **238**, 114. — [3]) Compt. rend. **118**, 804.



die beim Erhitzen schmelzen und sich als braunrother Dampf verflüchtigen, wobei sie jedoch leicht in Brom und das Dibromid zerfallen; an der Luft zerfliesst die Verbindung rasch zu einer dunkeln Flüssigkeit und giebt mit mehr Wasser eine goldbraune Lösung.

Molybdäntetrajodid, MoJ_4. Das Hydroxyd löst sich in Jodwasserstoff mit rother Farbe; beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich Krystalle aus, die im durchfallenden Lichte roth und im auffallenden braun erscheinen.

---

(367) Molybdänpentachlorid, $MoCl_5$, ist die höchste Chlorstufe des Molybdäns und entspricht keinem bekannten Oxyd. Es entsteht beim längeren Erhitzen von Molybdän oder Molybdänglanz in trockenem Chlor und bildet metallglänzende, schwarze Krystalle, welche bei 194° schmelzen und bei 268° sieden; der dunkelrothe Dampf hat das specif. Gew. 9,40 bis 9,53 [1]). Es raucht an feuchter Luft, wird blaugrün und zerfliesst allmälig zu einer braunen Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, farblos wird. Mit absolutem Alkohol und Aether giebt es grüne Lösungen, ebenso mit Salzsäure, in welcher es sich unter heftiger Erhitzung löst.

Die dem Wolframhexachlorid analoge Molybdänverbindung ist nicht bekannt. Versuche, dieselbe analog wie die erstere (durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Molybdäntrioxyd) zu erhalten, misslangen; es resultirten nur Verbindungen des Molybdänpentachlorids von der Zusammensetzung: $MoCl_5POCl_3$ und $MoCl_5PCl_5$ (E. F. Smith und H. Burr, Journ. Amer. Chem. Soc. 16, 577).

Oxychloride des Molybdäns.

(368) Molybdänmonoxytetrachlorid, $MoOCl_4$, entsteht bei Einwirkung von Chlor auf ein mässig erhitztes Gemisch von Kohle und Dioxyd und bildet dunkelgrüne, verworrene Krystallbüschel oder, wenn bei höherer Temperatur dargestellt, hellgrüne, prächtig metallglänzende Schuppen. Es schmilzt und verdampft schon unter 100°, erstarrt zu einer grünen, glänzenden Masse und bildet einen dunkelrothen Dampf. Es wird von Wasser heftig zersetzt; an feuchter Luft zerfliesst es zu einer blauen Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser einen blauen Niederschlag giebt, welcher durch Ammoniak rostfarben wird.

Molybdändioxydichlorid, MoO_2Cl_2. Diese Verbindung, welche früher für Molydänhexchlorid gehalten wurde, bis H. Rose ihre richtige Zusammensetzung erkannte, entsteht, wenn man Chlor über das erhitzte Dioxyd leitet, und sublimirt in gelben Blättchen oder moosartigen Verzweigungen, welche auch bei starker Vergrösserung

[1]) Debray, Compt. rend. 66, 732.



nicht krystallinisch erscheinen. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Molybdänsesquioxypentachlorid bei unvollkommenem Luftzutritt wiederholt sublimirt, wobei es in fast quadratischen, gelblichen, dünnen, durchscheinenden Tafeln erhalten wird [1]).

Molybdänsesquioxypentachlorid, $Mo_2O_3Cl_5$, entsteht neben Molybdändioxychlorid, wenn man das Sesquioxyd im Chlorstrome erhitzt. Man reinigt es durch langsame Sublimation in einem Strome von Wasserstoff und erhält es so in durchscheinenden, dunkelbraunen, dicken, gut ausgebildeten, wahrscheinlich rhombischen Prismen. Es schmilzt leicht und verflüchtigt sich als rothbrauner Dampf. Mischt man es mit dem Dioxychlorid und erhitzt, bis alles Schmelzbare entfernt ist, so sublimirt beim stärkeren Erhitzen das Dioxychlorid in grösseren, honiggelben Krystallen.

Püttbach konnte dieses Pentachlorid nicht erhalten; bei der Darstellung des Tetrachlorids erhielt er als Nebenproduct ein braunes, leicht flüchtiges Sublimat von $Mo_2O_3Cl_9$, und beim Erhitzen des Tetrachlorids im Wasserstoffstrome bildeten sich rothbraune Nadeln von $Mo_3O_3Cl_7$ [2]).

Rothes Molybdänoxychlorid, $Mo_3O_5Cl_8$, bildet sich, wenn man die vorhergehende Verbindung wiederholt sublimirt und bildet Rosetten von zinnoberrothen Nadeln [3]).

Molybdänsesquioxyhexchlorid, $Mo_2O_3Cl_6$, entsteht gewöhnlich zusammen mit dem grünen Oxychloride $MoOCl_4$, und bildet schön ausgebildete, dunkelviolette Prismen, welche im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen und sich erst bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, verflüchtigen.

Molybdänoxybromid, MoO_2Br_2, entsteht, wenn man Bromdampf über das erhitzte Dioxyd leitet oder ein Gemisch von Molybdäntrioxyd und Bortrioxyd mit Bromkalium erhitzt:

$$MoO_3 + B_2O_3 + 2\,KBr = MoO_2Br_2 + K_2B_2O_4.$$

Es bildet gelbrothe, schuppige oder tafelförmige, fettglänzende Krystalle, welche an der Luft zerfliessen.

Molybdändioxyfluorid, MoO_2F_2, ist nur in wässeriger Lösung bekannt, welche man durch Auflösen des Trioxyds in Flusssäure erhält; es bildet mit anderen Fluoriden Doppelsalze, von denen viele in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Sie entstehen beim Auflösen der nor-

---

[1]) Ueber Molybdänamide vergl. Fleck und E. F. Smith, Zeitschr. f. anorg. Chemie 7, 351, und über die Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdänoxychlorid: E. F. Smith und V. Lenher, ibid. 4, 374. — [2]) Püttbach theilt die Molybdänoxychloride in zwei Classen ein, in gesättigte ($MoOCl_4$, $Mo_2O_3Cl_6$, $Mo_3O_5Cl_8$, MoO_2Cl_2) und in ungesättigte ($Mo_3O_3Cl_7$, $Mo_2O_3Cl_4$) Verbindungen. — [3]) Püttbach, Ann. Chem. Pharm. 201, 23.



malen Molybdate in Flusssäure; man kennt auch sogenannte saure Salze, welche man durch Lösen der Polymolybdate in Flusssäure erhält.

Kaliummolybdändioxyfluorid, $K_2MoO_2F_5 + H_2O$, bildet kleine, trikline, sehr flächenreiche Krystalle, die luftbeständig sind und sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Das saure Salz, $K_2(F_3MoO_2)_2 + 2H_2O$, bildet durchsichtige, seidenglänzende Prismen, die an der Luft etwas Fluorwasserstoff abgeben [1]).

A. Piccini erhielt durch Auflösen von Kaliummolybdändioxyfluorid in Wasserstoffsuperoxyd eine in glänzenden gelben Blättchen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $MoO_3F_2 . KF . H_2O$.

Molybdäntrioxyd, Molybdänsäure und die Molybdate.

(369) Molybdäntrioxyd, MoO_3, findet sich als Molybdänocker oder Molybdit in krystallinischen oder faserigen Massen, sowie als erdiges Pulver mit Molybdänglanz, durch dessen Oxydation es entstanden ist. Um die reine Verbindung darzustellen, kann man auf verschiedene Weise verfahren. Im Kleinen erhitzt man Molybdänglanz in einer Verbrennungsröhre und leitet Luft darüber, bis alles oxydirt und das Trioxyd sublimirt ist [2]). In grösserer Menge erhält man es, wenn man das Mineral innig mit dem gleichen Raumtheile von reinem Quarzsand mischt und auf einer flachen Eisenschale röstet. Das Product wird mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, die Lösung mit etwas Ammoniumsulfid versetzt, um Kupfer zu fällen, filtrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand wieder in verdünntem Ammoniak gelöst. Aus dem Filtrate erhält man beim Verdampfen Krystalle von Ammoniummolybdat, welche man mit Salpetersäure zersetzt, abdampft und den Rückstand von Trioxyd mit Wasser wäscht.

Aus Gelbbleierz erhält man das Oxyd, indem man es erst mit verdünnter Salzsäure behandelt, um Eisen, Zink u. s. w. zu entfernen, den Rückstand mit erhitzter, concentrirter Salzsäure zersetzt, eindampft und mit verdünntem Ammoniak digerirt, wodurch Ammoniummolybdat in Lösung geht, das man krystallisirt und wie oben angegeben zersetzt [3]).

Molybdäntrioxyd ist ein weisses, zartes, talkähnliches Pulver, welches sich beim Erhitzen gelb färbt und bei Rothgluth zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt, welche beim Erkalten eine gelblichweisse, strahlig-krystallinische Masse vom specif. Gew. 4,39 bildet (Schafarik). In verschlossenen Gefässen verflüchtigt es sich erst bei sehr hoher Temperatur, an der Luft leichter, und sublimirt in farblosen, dünnen, durchsichtigen, rhombischen Täfelchen. Es löst sich in 500 Thln. kalten, aber nur in 960 Thln. heissen Wassers, röthet Lackmus, bräunt

[1]) Ueber fluoroxymolybdänsaure Salze vergl. Francesco Mauro, Rend. della Acad. dei Linc. Roma 1, 194 und Gaz. chim. 19, 179; 20, 109. — [2]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 100, 376. — [3]) Ibid., Mineralanalyse, 146.



Curcumapapier, besonders in saurer Lösung, und schmeckt scharf metallisch.

(370) **Molybdänsäure**, $H_2MoO_4 + H_2O$, scheidet sich in gelben, krystallinischen Krusten aus, wenn man 3 Thle. Ammoniummolybdat in 20 Thln. Wasser und derselben Menge von Salpetersäure vom specif. Gew. 1,16 löst und stehen lässt. Die Ausscheidung, welche manchmal nur sehr langsam stattfindet, wird durch Zusatz einer geringen Menge der krystallisirten Verbindung sehr gefördert; sie ist in Wasser und Säuren löslich [1]).

Lässt man eine Lösung des Trioxyds in Salpetersäure freiwillig verdunsten, so scheidet sich ein weisses, aus feinen Krystallschuppen bestehendes Pulver ab, das beim Erhitzen nur einige Procente Wasser abgiebt (Berzelius) und vielleicht aus der wasserfreien Verbindung H_2MoO_4 besteht, welche von Ullik einmal bei Zersetzung von Magnesiummolybdat mit Salpetersäure in dünnen, schiefen Prismen erhalten wurde.

Nach Parmentier erhält man die wasserfreie Molybdänsäure, wenn man das oben erwähnte Hydrat über Schwefelsäure stehen lässt, wobei es zu einem Pulver zerfällt, welches sich bei 200° in Wasser und das Trioxyd spaltet [2]).

Unterwirft man eine salzsaure Lösung von Natriummolybdat der Dialyse, so bleibt eine gelbe, stark sauer und adstringirend schmeckende Lösung von Molybdänsäure zurück, welche beim Verdunsten eine zerfliessliche, gummiähnliche Masse hinterlässt.

Fällt man das gewöhnliche molybdänsaure Ammoniak mit Baryumchlorid und zersetzt den gewaschenen Niederschlag mit der genau erforderlichen Menge von Schwefelsäure, so erhält man eine farblose, sauer und metallisch schmeckende Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einer amorphen, durch Reduction bläulich gefärbten Masse eintrocknet und in Wasser, besonders beim gelinden Erwärmen, leicht löslich ist.

Das Molybdäntrioxyd verbindet sich nicht nur mit basischen Oxyden zu Molybdaten, von welchen einige eine sehr verwickelte Zusammensetzung haben, sondern es verhält sich einigen Säuren gegenüber auch als Base.

Leitet man Chlorwasserstoff über Molybdäntrioxyd bei 150 bis 200°, so entsteht die weisse, krystallinische und sehr flüchtige Verbindung $MoO_3 + 2HCl$, welche wohl ein Hydroxychlorid, $MoO(OH)_2Cl_2$, ist. Sie ist leicht in Wasser löslich und zersetzt sich beim starken Erhitzen in ihre Bestandtheile.

Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Trioxyd bei 200° entsteht ein festes und ein flüssiges Sublimat, von welchen ersteres sich in einem Strome von Kohlendioxyd sublimiren lässt. Es bildet

---

1) Gmelin-Kraut [2] 2, 171. — 2) Compt. rend. 95, 839.

grosse, quadratische Tafeln von der Zusammensetzung $Mo_2O_3Br_4$ oder MoO_2Br_2, $MoOBr_2$. Das flüssige Sublimat erstarrt in der Kälte zu langen gelben Nadeln von der Zusammensetzung Mo_2O_3, 3 HBr oder $Mo(OH)_3Br_3$ [1]).

$MoSO_6 = MoO_3, SO_3$, scheidet sich beim Eindampfen einer Lösung des Trioxyds in mässig concentrirter Schwefelsäure in farblosen, glänzenden Krystallen ab, welche beim Erhitzen Schwefeltrioxyd abgeben und an der Luft zerfliessen.

Molybdate.

(371) Kaliummolybdat, K_2MoO_4, erhält man durch Zusammenschmelzen von Molybdäntrioxyd und Kaliumcarbonat im richtigen Verhältniss. Löst man die Schmelze in heissem Wasser, lässt erkalten und das Filtrat über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisirt das Salz in kleinen, gewöhnlich mikroskopischen, vierseitigen Prismen, welche sich leicht in Wasser lösen.

Versetzt man eine Lösung von Molybdäntrioxyd in Kaliumcarbonat tropfenweise mit Salzsäure, bis eine bleibende Trübung entsteht, so krystallisirt beim Stehen das Salz $K_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ in monoklinen Prismen, welche von Wasser zersetzt werden, unter Bildung des normalen und des folgenden Salzes.

Kaliumtrimolybdat, $K_2Mo_3O_{10} + 3H_2O$, bildet seideglänzende, biegsame Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Wenn man das Salz in der aus Baryummolybdat gewonnenen Molybdänsäure löst, so scheidet sich bald ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher beim Erwärmen wieder in Lösung geht und sich beim Erkalten in glänzenden Krystallen von der Zusammensetzung $HKMO_4O_{13} + 6H_2O$ abscheidet.

Natriummolybdat, Na_2MoO_4, entsteht, wenn man das Trioxyd mit Soda in den richtigen Verhältnissen zusammenschmilzt. Löst man es in Wasser und dampft zur Krystallisation ein, so erhält man kleine, spitze Rhomboëder von $Na_2MoO_4 + 2H_2O$. Lässt man aber eine concentrirte Lösung unter 6^0 krystallisiren, so bilden sich lange, gestreifte Säulen von $Na_2MoO_4 + 10H_2O$, die wie Glaubersalz aussehen und an der Luft zu der vorhergehenden Verbindung verwittern.

Natriumdimolybdat, $Na_2Mo_2O_7$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von Natriumcarbonat mit zweimal so viel Trioxyd, als man für das vorhergehende Salz braucht. Die krystallinische Masse zerfällt beim Zerdrücken unter Wasser zu kleinen Nadeln, welche sich schwer in kaltem und nur langsam in heissem Wasser lösen.

Das Salz, $Na_6Mo_7O_{24} + 22H_2O$, welches in grossen, glänzenden, monoklinen Säulen krystallisirt, wenn man eine berechnete Menge des

---

[1]) E. F. Smith und V. Oberholtzer, Journ. Amer. Chem. Soc. 15, 18.

Trioxyds in Natriumcarbonat löst und freiwillig verdunsten lässt, verwittert an der Luft, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, das bei höherer Temperatur entweicht; noch höher erhitzt, schmilzt das wasserfreie Salz und erstarrt beim Erkalten in langen Nadeln, welche leicht in heissem Wasser löslich sind und sich daraus in den ursprünglichen Krystallen wieder abscheiden.

Natriumtrimolybdat, $Na_2Mo_3O_{10} + 7H_2O$, entsteht ähnlich wie das vorhergehende Salz und krystallisirt in äusserst feinen Nadeln; 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3,878 Thle. und bei 100° 137 Thle. Salz.

Natriumtetramolybdat, $Na_2Mo_4O_{13} + 6H_2O$, erhält man durch Einwirkung der berechneten Menge von Salzsäure auf das normale Salz; es bildet glänzende, aus kleinen Krystallen bestehende Krusten, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das saure Salz, $HNaMo_4O_{13} + 8H_2O$, welches man in ähnlicher Weise unter Anwendung von mehr Salzsäure gewinnt, bildet lange, glänzende, monokline Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen und an der Luft verwittern.

Natriumoctomolybdat, $Na_2Mo_8O_{25} + 4H_2O$, entsteht als weisses Pulver bei der Einwirkung einer Natriumcarbonatlösung auf das saure Salz, $HNaMo_8O_{25} + 4H_2O$, welches sich beim Sieden des normalen Natriummolybdats mit Salpetersäure bildet und ebenfalls ein weisses oder gelbliches Pulver ist.

Natriumdekamolybdat, $Na_2Mo_{10}O_{31} + 12H_2O$, ist ein weisses Krystallpulver, welches man durch Erwärmen des normalen Salzes mit einer zur Sättigung des Natriums hinreichenden Menge von Salzsäure auf dem Wasserbade erhält; es ist schwer löslich in Wasser. Löst man in löslicher Molybdänsäure die erforderliche Menge von Natriumcarbonat, so bildet sich das Salz $Na_2Mo_{10}O_{31} + 21H_2O$, welches in glänzenden monoklinen Prismen krystallisirt und sich langsam, aber reichlich und ohne Zersetzung in kaltem Wasser löst.

Ammoniummolybdat, $(NH_4)_2MoO_4$, entsteht beim Erwärmen des Trioxyds oder der Ammoniumpolymolybdate mit überschüssigem, concentrirtem Ammoniak und krystallisirt in vierseitigen Prismen, welche von Wasser zersetzt werden. Beim Verdampfen einer Lösung des Trioxyds in Ammoniak krystallisirt das gewöhnliche molybdänsaure Ammoniak, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, in grossen, klaren, sechsseitigen, monoklinen Prismen [1]).

Ammoniumdimolybdat, $(NH_4)_2Mo_2O_7$, scheidet sich beim Verdampfen der Mutterlauge des normalen Salzes als weisses Krystallpulver aus.

---

[1]) Ueber schwefligmolybdänsaure Salze vergl. A. Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chemie 7, 176.

Ammoniumtrimolybdat, $(NH_4)_2Mo_3O_{10} + H_2O$, entsteht manchmal durch Zersetzung einer Lösung des gewöhnlichen Salzes bei niedriger Temperatur, wobei es sich in seideglänzenden Nadeln ausscheidet, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

(372) **Calciummolybdat**, $CaMoO_4$, erhält man durch Fällen einer mit Ammoniak versetzten Lösung des gewöhnlichen Ammoniaksalzes mit Calciumchlorid als weissen, aus mikroskopischen, tetragonalen Pyramiden bestehenden Niederschlag. Kocht man Calciumcarbonat mit überschüssigem Trioxyd und Wasser und lässt freiwillig verdunsten, so scheiden sich aus feinen Nadeln bestehende Warzen von **Calciumtrimolybdat**, $CaMo_3O_{10} + 6H_2O$, aus. Aus einer Lösung des normalen Salzes in der berechneten Menge von Salzsäure krystallisirt beim Verdampfen das saure Salz $H_2CaMo_8O_{26} + 17H_2O$ in kleinen, schiefen, glänzenden Säulchen, welche kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

Baryummolybdat, $BaMoO_4$, ist ein krystallinischer, in Säuren schwer löslicher Niederschlag. Beim Zusammenschmelzen von Natriummolybdat mit Baryumchlorid und Kochsalz erhält man es in tetragonalen Pyramiden. Durch Fällen des gewöhnlichen Ammoniaksalzes mit Baryumchlorid entsteht ein flockiger Niederschlag von $Ba_3Mo_7O_{24} + 9H_2O$, der in Wasser etwas löslich ist; ein ähnlicher Körper ist das durch Fällen eines löslichen Trimolybdats erhaltene Salz $BaMo_3O_{10} + 3H_2O$. Durch Auflösen von Baryumcarbonat in löslicher Molybdänsäure und Stehenlassen der Lösung erhält man in kaltem Wasser unlösliche, glänzende Prismen von $H_2BaMo_8O_{26} + 17H_2O$. Behandelt man das normale Salz mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich $BaMo_9O_{28} + 4H_2O$, das in Wasser unlöslich ist und von Säuren, selbst Schwefelsäure, nur unvollkommen zersetzt wird.

Magnesiummolybdat, $MgMoO_4 + 5H_2O$, erhält man beim Kochen von Magnesia mit Wasser und Molybdäntrioxyd und Eindampfen in langen, sehr glänzenden und durchsichtigen Prismen. Lässt man die Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man kleine Krystalle von $MgMoO_4 + 7H_2O$, welche wie Bittersalz aussehen und schmecken und an der Luft verwittern.

Magnesiummolybdat bildet mit den Molybdaten des Kaliums und Ammoniums Doppelsalze, wie $K_2MoO_4 + MgMoO_4 + 2H_2O$, welche isomorph mit den entsprechenden Mangan- und Ferrosalzen zu sein scheinen. Man kennt auch verschiedene krystallisirte und in Wasser lösliche Magnesiumpolymolybdate.

Bleimolybdat, $PbMoO_4$, kommt als **Bleigelb** oder **Molybdänbleispath** mit anderen Bleierzen vor, und bildet gelbe, orange oder rothe, durchscheinende, tetragonale Pyramiden oder Tafeln, **Wulfenit**, die das specif. Gew. 6 bis 7 haben. Schmilzt man 4 Thle. Natriummolyb-

dat mit 24 Thln. Bleichlorid und 6 Thln. Kochsalz in einem verschlossenen Tiegel zusammen, so erhält man es in hellgelben, fast durchsichtigen Pyramiden oder Tafeln vom specif. Gew. 6,811 [1]). Nach Schultze [2]) rührt die Gelbfärbung von einer Spur Phosphorsäure her, welche der Molybdänsäure hartnäckig anhaftet; nimmt man chemisch reines Natriummolybdat, so erhält man farblose Krystalle, und fällt man die Lösung eines Molybdats mit Bleinitrat, so erhält man dieselbe Verbindung als weissen Niederschlag, welcher nur bei sehr hoher Temperatur schmilzt. Andere Bleimolybdate sind nicht bekannt.

Permolybdänsäure. Nach Pechard (Compt. rend. **114**, 1481) entsteht dieselbe auf verschiedene Weise, und zwar erstens durch Lösen des in Wasser unlöslichen Hydrates der Molybdänsäure, $MoO_3 . 2 H_2O$, in einer schwach erwärmten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, ferner durch Einwirkung derselben Substanz auf das blaue Molybdänoxyd oder auf das metallische Molybdän selbst. Pechard erhielt die Verbindung auch durch Zersetzung von Baryumpermolybdat mittelst einer äquivalenten Menge von Schwefelsäure. Die erhaltene gelborange Lösung scheidet beim Verdampfen im Vacuum ein gelbes krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $HMnO_4$, $2 H_2O$ aus, welches durch Erhitzen auf 100° 4 Mol. Wasser verliert. Bei höherer Temperatur entweicht auch die letzte Molekel Wasser, jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung der Verbindung und Entwickelung von Sauerstoff. Die Lösung der Permolybdänsäure kann ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden. Während stärkere Säuren ohne Einwirkung auf dieselbe sind, verwandelt Chlorwasserstoffsäure die Permolybdänsäure in Molybdänsäure, unter Entwickelung von Chlorgas.

Pechard stellte auch Permolybdate dar, z. B. das Natriumpermolybdat, $NaMoO_4 . 3 H_2O$, das Magnesiumpermolybdat, $Mg(MoO_4)_2 . 10 H_2O$, das Baryummolybdat, $Ba(MoO_4)_2 . 2 H_2O$ u. A. Die Permolybdänsäure ist hiernach einbasisch.

(373) Molybdänmolybdat oder blaues Molybdänoxyd. Wenn man das Metall oder die niederen Oxyde nicht zu lange an der Luft erhitzt, so erhält man eine schwarze Masse, welche nach Berzelius $Mo_5O_{11} = 4 MoO_2 + MoO_3$ ist. Erhitzt man molybdänsaures Ammoniak mit Molybdäntrioxyd zum Schmelzen, so bildet sich ein violettbraunes, metallisch glänzendes Pulver von $Mo_3O_8 = 2 MoO_2 + MO_3$; dieselbe Verbindung erhält man durch Elektrolyse des geschmolzenen Trioxyds in kupferglänzenden, an der Luft blau anlaufenden Krystallblättchen (Wöhler und Buff), während beim Erhitzen der Verbindung ein blaues Pulver, $Mo_2O_5 = MoO_2 + MoO_3$, zurückbleibt.

Aehnliche, aber wasserhaltige Verbindungen bilden sich, wenn man das Metall oder das Molybdäntetrahydroxyd mit Wasser befeuchtet, der

[1]) Manross, Ann. Chem. Pharm. **82**, 358. — [2]) Ibid. **126**, 49.

Luft aussetzt oder die Lösung des Tetrachlorids mit Ammoniummolybdat fällt, sowie auch beim Erhitzen einer säurehaltigen Lösung von Molybdaten mit Zucker und Fällen mit Kochsalz; der so erhaltene Niederschlag ist dunkelblau, in reinem Wasser löslich und hat einen herben, bitter metallischen Geschmack.

(374) Phosphormolybdänsäure, $2H_3PO_4 + 24MoO_3$. Diese eigenthümliche Verbindung wird durch Kochen ihres Ammoniumsalzes mit Königswasser erhalten und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in gelben, triklinen Prismen aus, welche 26 Mol. Wasser enthalten. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdampfen in Würfeln oder Octaëdern mit 55 Mol. Krystallwasser ab, aus sehr concentrirter, stark salpetersäurehaltiger Lösung dagegen in rhombischen Krystallen mit 40 Mol. Wasser.

Nach Debray[1]), welcher die Säure und ihre Salze genauer untersucht hat, soll sie nur $20MoO_3$ enthalten, während Rammelsberg 22 annimmt[2]), Finkener[3]) und Gibbs[4]) aber obige Formel aufstellen[5]).

In neuerer Zeit hat sich C. Friedheim (Zeitschr. f. anorg. Chemie **4**, 275; **6**, 27, 386 und Kehrmann, ibid. **7**, 406) mit der Untersuchung der Phosphormolybdänsäure und ihrer Salze beschäftigt, auf welche ausführliche Arbeit an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann.

Kaliumphosphormolybdat, $2K_3PO_4 + 24MoO_3 + 12H_2O$, erhält man durch Kochen des Ammoniumsalzes mit Kalilauge, bis das Ammoniak ausgetrieben ist, und Zusetzen von Salpetersäure oder auch beim Vermischen der freien Säure mit einer angesäuerten Lösung eines Kaliumsalzes in gelben, vierseitigen, zugespitzten, in Wasser fast unlöslichen Prismen, die sich leicht in Alkalien lösen, beim Glühen ihr Wasser abgeben, schmelzen und zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarren.

Dampft man eine mit etwas Phosphorsäure versetzte, salzsaure Lösung von Molybdäntrioxyd zum Syrup ein und sättigt mit Kali, so erhält man eine Masse von borsäureähnlichen Krystallen, welche aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden, rhombischen Tafeln oder Säulen krystallisiren und die Zusammensetzung $K_6(PO_4)_2\ 5MO_3 + 7H_2O$ haben; die wässerige Lösung reagirt sauer und giebt mit Salzsäure oder Salpetersäure einen Niederschlag des gelben Salzes.

Ammoniumphosphormolybdat, $2(NH_4)_3PO_4 + 24MoO_3 + 12H_2O$, wurde zuerst von Gmelin beobachtet[6]); aber erst F. L. Sonnenschein[7]) erkannte, dass diese Verbindung Phosphorsäure als wesentlichen Bestandtheil enthält. Sie bildet sich immer, wenn die Lösung

[1]) Compt. rend. **66**, 702. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1776. — [3]) Ibid. **11**, 1639. — [4]) Ibid. **15**, 352. — [5]) Ueber Arsenmolybdänsäure vergl. C. Friedheim, Zeitschr. f. anorg. Chemie **2**, 314; **6**, 27; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1505, 1531, 2600; **24**, 1173. — [6]) Handbuch, 4. Aufl., **3**, 511. — [7]) Journ. f. prakt. Chemie **53**, 342.

eines Molybdats mit Ammoniak und nicht überschüssiger Phosphorsäure in saurer Lösung, am besten salpetersaurer, zusammenkommt, oder auch auf Zusatz der freien Säure zu einer stark sauren Lösung eines Ammoniaksalzes, als canariengelbes Pulver. Pyro- und Metaphosphate geben anfänglich keinen Niederschlag; da sie aber leicht in Orthophosphate übergehen, so entsteht nach einiger Zeit eine Fällung; bildet sich dieselbe sehr langsam, so erhält man die Verbindung in glänzenden, gelben Kryställchen (Debray). Sie ist in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich und unlöslich in einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat. Die Gegenwart von Salzsäure und Chloriden, sowie vielen organischen Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, verhindern oder verzögern ihre Bildung, welche überhaupt nicht statthat, wenn überschüssige Phosphorsäure vorhanden ist.

Sie ist leicht in Alkalien löslich; aus ihrer ammoniakalischen Lösung krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten lange, glänzende, schiefe Säulen oder Nadeln von $(NH_4)_6(PO_4)_2, 5\,MoO_3 + 7\,H_2O$, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser zu einer schwach sauren Flüssigkeit lösen. Ausser diesen Salzen kennt man auch solche mit 22, 20 und weniger Molecülen Molybdäntrioxyd.

Die Phosphormolybdänsäure fällt auch die stark sauren Lösungen des Rubidiums, Cäsiums, Thalliums und der organischen Pflanzenbasen oder Alkaloïde, aber nicht die des Natriums oder Lithiums; auch die der schweren Metalle werden nicht niedergeschlagen, wenn hinlänglich freie Säure vorhanden ist. Man benutzt die Säure als Reagens auf Alkaloïde oder statt ihrer eine Lösung, welche man erhält durch Sättigen einer Natriumcarbonatlösung mit Molybdäntrioxyd und Zufügen eines Theiles phosphorsauren Natriums auf je 5 Thle. des Trioxyds, man verdampft zur Trockne, schmilzt, löst in Wasser, filtrirt und setzt Salpetersäure zu, bis die Flüssigkeit gelb wird.

Alvisi (Atti R. Acad. d. Linc. Roma 3, I, 494) erhielt durch Einwirkung von Fluorwasserstoff bezw. von Fluoriden auf Ammoniumphosphormolybdat complexe Verbindungen, so durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf dasselbe das Ammoniumfluoroxymolybdat:

$$MoO_2F_2NH_4F.$$

Molybdän und Schwefel.

(375) **Molybdändisulfid**, MoS_2, findet sich als Wasserblei oder Molybdänglanz in undeutlichen hexagonalen Prismen oder Tafeln, häufiger jedoch in blätterigen und derben Massen oder in Schuppen, welche wie Graphit aussehen und leicht abfärben, und kommt vorzüglich in den primitiven krystallinischen Formationen vor. Glüht man das Trioxyd mit Schwefel oder in einem Strome von Schwefelwasserstoff, so erhält man dieselbe Verbindung als glänzendes, schwarzes

Pulver. Sie ist unschmelzbar, oxydirt sich beim Rösten an der Luft zu Schwefeldioxyd und Molybdäntrioxyd und wird auch leicht von Salpetersäure und Königswasser angegriffen.

Natriummonothiomolybdat, Na_2MoO_3S, entsteht, wenn man Natriumtrimolybdat in Natriumhydrosulfid löst. Auf Zusatz von absolutem Alkohol scheidet sich die Lösung in zwei Schichten, von der die obere goldgelbe das Natriumsalz enthält, das sich nach einiger Zeit als hellgelbes krystallinisches Pulver ausscheidet. Seine wässerige Lösung giebt charakteristische Niederschläge mit verschiedenen Metallsalzen.

Kaliumdithiomolybdat, $K_2MoO_2S_2$, bildet sich in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung und krystallisirt in prächtig goldgelben Nadeln, welche in Wasser löslich sind.

Krüss hat noch andere, mehr complicirt zusammengesetzte Thiomolybdate dargestellt [1]).

Molybdäntrisulfid, MoS_3, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die concentrirte Lösung eines Molybdats und fällt auf Zusatz von Salzsäure aus; man erhält es auch, wenn man das Molybdat eines Alkalimetalles kurze Zeit mit Schwefelammonium kocht und dann mit verdünnter Schwefelsäure fällt, als rothbraunen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein schwarzbraunes, stark abfärbendes Pulver bildet, welches bei Luftabschluss erhitzt in die vorhergehende Verbindung und Schwefel zerfällt. Es verbindet sich mit basischen Sulfiden zu Thiosalzen.

Kaliumthiomolybdat, K_2MoS_4, entsteht, wenn man Kaliummolybdat mit Schwefelwassertoff sättigt; beim Eindampfen der Lösung krystallisirt es in rubinrothen, vier- oder achtseitigen Tafeln mit grünem Metallglanze, die sich in Wasser mit gelbrother Farbe lösen.

Ammoniumthiomolybdat, $(NH_4)_2MoS_4$, wird durch Auflösen des Trisulfids in Ammoniumsulfid gewonnen und bildet dem Kaliumsalze ganz ähnliche Krystalle.

Kaliumperthiomolybdat, $KHMoS_5$, erhält man durch Kochen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Kaliummolybdat neben Disulfid; es bildet blutrothe, rhombische Prismen und ist in kaltem Wasser schwierig löslich. Setzt man verdünnte Salzsäure zu seiner Lösung, so fällt Perthiomolybdänsäure, H_2MoS_5, als rothbrauner Niederschlag aus, der bei 140° in zimmtbraunes Molybdäntetrasulfid, MoS_4, übergeht (Krüss).

Molybdän und Phosphor.

(376) Molybdänphosphid, Mo_2P_2, erhält man durch heftiges Erhitzen von Molybdäntrioxyd und Metaphosphorsäure in einem Kohlen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 225, 1.



tiegel als graue, krystallinische, metallisch glänzende Masse, die sich beim Glühen an der Luft langsam oxydirt und von geschmolzenem Salpeter unter Feuererscheinung oxydirt wird.

Erkennung und Bestimmung des Molybdäns.

(377) Molybdäntrioxyd und die Molybdate, in welche Verbindungen die niederen Oxyde, sowie deren Salze, leicht durch Oxydation übergeführt werden können, erkennt man daran, dass ihre farblose, salzsaure Lösung, mit Zink zusammengebracht, sich blau, grün und schliesslich schwarzbraun färbt. Molybdäntrioxyd färbt die Löthrohrflamme gelbgrün und eine Perle von Borax oder Phosphorsalz im Reductionsfeuer schön grün. In der nicht zu verdünnten Lösung eines Molybdats erzeugt Salzsäure oder Salpetersäure einen flockigen Niederschlag, der in überschüssiger Säure und selbst in viel Wasser löslich ist. Eine Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure färbt sich auf Zusatz von wenig Natriumphosphat gelb und setzt, besonders beim Erwärmen, einen schweren, gelben Niederschlag ab. Setzt man etwas Zink zu einer selbst sehr verdünnten Auflösung eines Molybdats in Salzsäure und dann eine concentrirte Lösung von Kaliumthiocyanat, so färbt sich die Flüssigkeit carminroth; die rothe Verbindung wird beim Schütteln mit Aether von diesem aufgenommen. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung eines Molybdats nur sehr langsam Molybdäntrisulfid; setzt man aber Ammoniumsulfid und dann Salzsäure hinzu, so tritt vollständige Fällung ein.

Um Molybdän quantitativ zu bestimmen, muss man es als Molybdat in neutraler Lösung haben, welche man mit neutralem Mercuronitrat fällt. Der gelbe Niederschlag wird, da er in Wasser etwas löslich ist, mit einer Lösung von Mercuronitrat gewaschen und getrocknet. Dann erhitzt man ihn entweder im Wasserstoffstrome, wobei Molybdändioxyd zurückbleibt oder man glüht ihn mit wasserfreiem Bleioxyd, bis alles Quecksilber verjagt ist; die Gewichtszunahme des Rückstandes giebt dann das Gewicht des vorhandenen Trioxyds.

Das Atomgewicht des Molybdäns wurde zuerst genauer von Dumas[1]) durch Reduction des Trioxyds in Wasserstoff bestimmt; als Mittel von sechs Versuchen erhielt er die Zahl 95,65; dieselbe Methode ergab bei Debray[2]) in drei Versuchen 95,70, und aus den Analysen der Molybdänchloride von Liechti und Kemp berechnete L. Meyer[3]) 95,86, während Rammelsberg[4]) durch Reduction des Trioxyds zu Metall 95,96 fand.

E. F. Smith und P. Maas[5]) benutzten das erwähnte Verhalten

[1]) Ann. chim. phys. [3] 55, 129. — [2]) Compt. rend. 66, 732. — [3]) Liebig's Ann. 169, 360. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1776. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 280.



des Molybdäntrioxyds im Salzsäurestrome und erhitzten reines Natriummolybdat in demselben:

$$Na_2MoO_4 + 4\,HCl = \underbrace{MoO_3.2\,HCl}_{\text{flüchtig}} + 2\,NaCl + H_2O.$$

Das zurückbleibende Chlornatrium wurde gewogen. Die für Molybdän berechneten Werthe schwankten zwischen 96,03 bis 96,13. Als Mittelwerth ergab sich 96,08.

Wolfram.

W = 183,5.

(378) Der Tungstein, dessen Name vom schwedischen Tungsten oder Schwerstein abgeleitet ist, wurde früher zu den „weissen Zinngraupen" gerechnet, bis Cronstedt 1758 ihn davon unterschied und mit obigem Namen bezeichnete. Er glaubte, dass er eine Verbindung von Eisenkalk mit einer neuen Erde sei; Scheele fand 1781, dass letztere eine eigenthümliche Säure (säurebildendes Oxyd) ist, und Bergman sprach sich noch in demselben Jahre dahin aus, dass dieselbe wahrscheinlich ein Metallkalk sei, da sie ein hohes specifisches Gewicht sowie die Eigenschaft habe, Glasflüsse zu färben, und die Lösungen ihrer Salze durch Blutlaugensalz gefällt werden.

Ein anderes Mineral, den Wolfram, der von Agricola *lupi spuma* genannt wurde, stellte man ebenfalls erst zu den Zinnerzen; Andere hielten es für ein Eisenerz; Cronstedt glaubte, es sei eine Eisen und Zinn enthaltende Braunsteinart, und noch andere Ansichten wurden aufgestellt, bis 1783 zwei spanische Chemiker, die Brüder d'Elhujar, fanden, dass im Wolfram dieselbe Säure enthalten ist, wie im Tungstein, und es gelang ihnen, das Metall daraus abzuscheiden, welches dann Tungsteinmetall oder Wolframmetall genannt wurde.

Wolfram findet sich als Wolframocker, WO_3, und häufiger als Wolframit (früher Wolfram genannt), $(MnFe)WO_4$, Tungstein oder Scheelit, $CaWO_4$, ferner kommt es als Scheelbleispath, $PbWO_4$, Ferberit, $FeWO_4$, Hübnerit, $MnWO_4$, Cuproscheelit, $(CaCu)WO_4$, und in einigen anderen Mineralien vor; in kleiner Menge ist es in verschiedenen Niobaten und Tantalaten enthalten.

Das Metall wurde zuerst durch Reduction des Trioxyds mit Kohle bei sehr hoher Temperatur erhalten, als metallisch glänzendes, krystallinisches Pulver vom specif. Gew. 17,6; nach Riche enthält dasselbe Kohlenstoff. Berzelius erhielt es rein durch Erhitzen des Trioxyds im Wasserstoffstrome; um es auf diese Weise darzustellen, muss man das reine Oxyd, welches sich durch seine hellgelbe Farbe auszeichnet, verwenden, und lässt dann die Mischung in einer Platinröhre in einem Strome von gut gereinigtem Wasserstoff glühen. Man erhält es auch durch Erhitzen des Chlorids in Natriumdampf.

Es bildet glänzende, stahlgraue bis zinnweisse, quadratische Blättchen, oder ein schwarzes Pulver, welches schwerer schmelzbar als Mangan ist. Sein specifisches Gewicht, verglichen mit Wasser von 4°, ist nach Roscoe 19,129; ältere Beobachter haben es niedriger gefunden. An trockener und feuchter Luft bleibt es unverändert und wird auch nicht von Chlor in der Kälte angegriffen; aber es verbindet sich damit, sowie auch mit Sauerstoff, bei höherer Temperatur. Salzsäure und Schwefelsäure lassen es ebenfalls unverändert; aber Salpetersäure greift es langsam und Königswasser schnell an unter Bildung des Trioxyds, welches sich auch neben dem blauen Oxyde bildet, wenn man das Metall im Wasserdampfe glüht.

Wolfram wird im Grossen dargestellt und, wie schon erwähnt, in der Stahlbereitung verwendet; Biermann in Hannover bringt solches, das bis zu 98 Proc. enthält, zu billigem Preise in den Handel. Auch Sorten mit 85 bis 90 und 95 bis 98 Proc., sowie ein sogenanntes „technisches“ Präparat werden angeboten. Dasselbe enthält Stickstoff und entwickelt beim Erhitzen mit Alkalien ziemlich viel Ammoniak (siehe Wolfram und Stickstoff). Auch Legirungen von Wolfram mit Eisen (sogenanntes Ferrowolfram mit 30 bis 55 Proc. Wolfram in drei bis vier Sorten) werden in der Stahlfabrikation benutzt und von Biermann in geschmolzenen Massen dargestellt [1]).

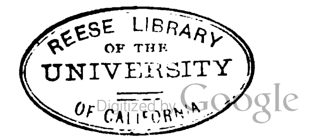
Moissan (Compt. rend. **123**, 13) erhielt das Wolfram durch Reduction eines Gemisches von 80 Thln. Wolframsäure und 8 Thln. Zuckerkohle mit einem Strom von 900 Ampère und 50 Volt. Dasselbe besitzt eine Dichte von 18,7. Wendet man einen Ueberschuss von Kohle an, so entsteht Wolframcarbid, Wo_2C, welches von Reagentien leichter angegriffen wird als das Metall.

Der Wolframstahl, welcher im Handel den Namen „Mushet's Specialstahl“ führt, ist ausserordentlich zähe, lässt sich im glühenden Zustande leicht schmieden und besitzt die eigenthümliche Eigenschaft, dass er an und für sich so hart ist, dass er selbst von einer guten englischen Feile nicht angegriffen wird, sucht man ihn aber wie gewöhnlichen Stahl zu härten, so wird er weich. Man benutzt ihn für gewisse Werkzeuge, aber nur für solche, welche keinen heftigen Stössen ausgesetzt sind, da er sehr spröde ist. Er enthält 8 bis 9 Proc. Wolfram und 2 bis 3 Proc. Mangan.

Biermann vertreibt auch noch Wolframkupfer mit etwa 40 Proc. Wolfram, um starke Kupferlegirungen herzustellen.

Eine Minargent genannte amerikanische Legirung enthält 12,15 Cu, 20,22 Ni, 6,51 Tu und 1,12 Al. Es ist eine sehr politurfähige, glänzende, silberweisse Legirung, die von Schwefel und Schwefelverbindungen nicht angegriffen wird. Ein anderes Fabrikat, das Platinoïd, ist Neusilber (s. Nickel), welches 1 bis 2 Proc. Wolfram enthält

[1]) Philipp, Ber. Entw. chem. Ind. 1, 745.



und von Martino in Sheffield dargestellt wird. Man schmilzt zunächst Wolframphosphid mit einem Theile des Kupfers zusammen, setzt dann Nickel, Zink und schliesslich den Rest des Kupfers zu, worauf man die Legirung wiederholt und schmilzt. Hierbei scheiden sich Phosphor und überschüssiges Wolfram in den Schlacken aus. Platinoïd gleicht Silber, läuft an der Luft nicht an und wird statt Neusilber benutzt, sowie in Drahtform zur Messung des elektrischen Widerstandes, da derselbe sich mit Temperaturwechsel viel weniger ändert, als der irgend einer anderen, zu diesem Zwecke benutzten Legirung [1]).

Berthier hat bereits früher eine Legirung von 66,2 Cu, 21,6 Wo 9,0 Fe, 3,1 Mn hergestellt, welche hervorragende mechanische Eigenschaften besitzen sollte.

Im Allgemeinen beschränkt sich die Wolframverwendung in der Metallurgie auf den Zusatz zum Stahl, doch leistet Chrom darin noch mehr (s. v.).

Wolfram und Chlor.

(379) Die folgenden vier Chloride des Wolframs sind bekannt:

Wolframdichlorid	WCl_2
Wolframtetrachlorid . . .	WCl_4
Wolframpentachlorid . . .	WCl_5
Wolframhexchlorid . . .	WCl_6

Wolframdichlorid, WCl_2, erhält man in hellgrauen, leichten Krusten, wenn man das Hexchlorid im Wasserstoffstrome erhitzt; zweckmässiger stellt man es dar durch Erhitzen des Tetrachlorids in einem Strome von Kohlendioxyd und wendet dabei ein mässig erhitztes Zinkbad an; man gewinnt es so als glanzloses, amorphes, graues Pulver, welches sich an feuchter Luft leicht zersetzt, sich in Wasser zum Theil mit bräunlicher Farbe löst, während der grössere Theil unter langsamer Wasserstoffentwickelung allmälig in Wolframdioxyd und Salzsäure zerfällt (Roscoe).

Wolframtetrachlorid, WCl_4, bildet sich durch wiederholtes Erhitzen eines Gemisches der beiden folgenden Chloride in einem Strome von Kohlendioxyd oder Wasserstoff. Es ist eine lockere, graubraune, krystallinische Masse, die beim Erhitzen weder schmilzt, noch sich verflüchtigt, sondern bei Luftabschluss in flüchtiges Pentachlorid und nicht flüchtiges Dichlorid zerfällt. Es ist hygroskopisch und wird von Wasser in Salzsäure und das Dioxyd zersetzt. Erhitzt man es in Wasserstoff über den Schmelzpunkt des Zinks, so erhält man das Metall, von welchem sich ein Theil als schwarze, zunderartige Masse ausscheidet, welche sehr pyrophorisch ist (Roscoe).

---

[1]) Bottomley, Proc. Roy. Soc. 38, 340; Nature 36, 66.



Wolframpentachlorid, WCl_5, entsteht, wenn man das Hexchlorid im Wasserstoffstrome etwas über seinen Siedepunkt erhitzt. Der dunkelrothe Dampf verschwindet allmälig und es bildet sich ein hellgrauer, der sich in dunkeln Tropfen oder langen, glänzend schwarzen Nadeln verdichtet. Vortheilhafter jedoch wendet man eine höhere Temperatur an und erhitzt den nach drei- bis viermaliger Destillation erhaltenen Rückstand in einem Strome von Kohlendioxyd, wobei niedrigere Chloride zurückbleiben. Durch Rectification des Destillates erhält man die reine Verbindung in langen, glänzend schwarzen Krystallen, oder, wenn sich der Dampf schnell verdichtet, als krystallinisches Pulver, das dem Kaliumpermanganat ähnlich sieht. Es ist sehr hygroskopisch, überzieht sich an der Luft mit einer metallisch glänzenden, grünen Schicht und zerfliesst dann. Mit Wasser zersetzt es sich heftig unter Bildung von Salzsäure und dem blauen Oxyde, von dem sich etwas in der Flüssigkeit mit olivengrüner Farbe löst. Es schmilzt bei 248°, erstarrt wieder bei 242° zu einer krystallinischen Masse und siedet bei 275,6°. Der grüngelbe Dampf hat bei 350° das specif. Gew. 12,14 bis 12,43 und bei 440° 12,83 bis 12,89 (Roscoe), während die Formel WCl_5 das specif. Gew. 12,49 verlangt.

(380) Wolframhexchlorid, WCl_6, gewinnt man durch Erhitzen des Metalles in einem Strome von reinem Chlor, wobei man Sorge zu tragen hat, dass alle Luft und Feuchtigkeit erst aus dem Apparate verdrängt werden, weil sich sonst Oxychlorid bildet, welches sich nur schwierig vom Hexchlorid trennen lässt. Um reines Hexchlorid darzustellen, erhitzt man das Metall erst im Wasserstoffstrome, welchen man dann durch einen Strom von reinem Kohlendioxyd verdrängt und diesen wieder durch einen Strom von reinem, luftfreiem Chlor, in welchem beim gelinden Erhitzen das Metall vollständig verbrennt. Da trotz aller Vorsichtsmaassregeln es fast unmöglich ist, alle Luft auszuschliessen, so bilden sich im Anfange gewöhnlich rothe Krystalle des Oxychlorids, welche man durch Erhitzen an das entfernteste Ende der Röhre sublimiren kann, während man das Hexchlorid in einem anderen Theile verdichtet. Dasselbe sublimirt entweder in undurchsichtigen, schwarzvioletten Krystallen oder verdichtet sich bei der Darstellung grösserer Mengen als dunkelrothe, krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche man durch langsame Destillation in einem Chlorstrome frei von Pentachlorid und Oxychlorid erhält. Die erkaltete Masse zerspringt unter lautem Knistern zu einem glänzend violetten Pulver und zwar um so heftiger, je reiner die Verbindung ist. Sie ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, aus dem sie in sechsseitigen Tafeln krystallisirt.

Die Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Wolframtrioxyd, unter der Voraussetzung, dass dieselbe unter Druck im geschlossenen Rohre bei 200° stattfindet. Bei Einwirkung in offenen Gefässen unter schwachem Erwärmen entsteht vorzugs-

weise **Wolframdioxydichlorid**, WO_2Cl_2 (Hugo Schiff, Ann. Chem. Pharm. **197**, 185; Smith und Sargent, Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 384).

Wolframhexchlorid schmilzt bei 275°, erstarrt wieder bei 270° und kocht bei 346,7°. Der dunkel braunrothe Dampf hat bei 350° das specif. Gew. 13,16, was der Formel WCl_6 entspricht; derselbe erniedrigt sich bei höherer Temperatur, indem Zersetzung in Pentachlorid und freies Chlor stattfindet (Roscoe). Die reine Verbindung wird von kaltem Wasser nicht angegriffen; enthält sie aber auch nur eine Spur von Oxychlorid, so wird sie unter Bildung von Salzsäure und Trioxyd zersetzt, die sich auch bei der Einwirkung von kochendem Wasser auf das reine Chlorid bilden.

Wolframdioxydichlorid, WO_2Cl_2, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf die erhitzten Wolframoxyde, und wird am besten erhalten durch Erhitzen des braunen Oxyds im Chlorstrome, wobei die Verbindung unter Feuererscheinung und Bildung eines dicken, gelben Dampfes vor sich geht, der sich zu hellgelben, vierseitigen Blättchen condensirt. Bei etwas unter Rothgluth verflüchtigt es sich unter theilweiser Zersetzung. An der Luft ist es unveränderlich; von kaltem Wasser wird es nicht angegriffen und von kochendem nur langsam zersetzt (Roscoe).

Wolframmonoxytetrachlorid, $WOCl_4$. Diese prachtvolle Verbindung, welche von Wöhler entdeckt wurde, erhält man am besten, indem man den Dampf des Hexchlorids über das erhitzte Trioxyd oder Dioxychlorid leitet:

$$WO_3 + 2\,WCl_6 = 3\,WOCl_4.$$

Es entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Trioxyd [1]) und bildet glänzend rothe, lange Nadeln, die bei 210,4° schmelzen, bei 207,4° wieder erstarren und bei 227,5° sieden. Der Dampf hat eine etwas hellere Farbe als der des Hexchlorids und das specif. Gew. 11,92. Destillirt man es wiederholt über glühende Kohle, so geht es in letztere Verbindung über, welche sich auch bei weiterer Einwirkung von Phosphorchlorid bildet. An feuchter Luft stösst es Dämpfe von Salzsäure aus und überzieht sich mit einer Schicht von Trioxyd.

Wolfram und Brom.

(381) **Wolframdibromid**, WBr_2, gewinnt man als schwarzblaue, sammetartige, krystallinische Masse, wenn man Wasserstoff über in einem Bade von geschmolzenem Zinkchlorid erhitztes Pentabromid leitet.

Wolframpentabromid, WBr_5, erhält man durch Einwirkung von trockenem und luftfreiem Bromdampf auf das glühende Metall in glänzenden, dem Jod ähnlichen Krystallen, welche bei 276° schmelzen, bei 273° wieder erstarren und bei 333° sich als dunkelbrauner Dampf

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **197**, 185.



verflüchtigen, wobei aber theilweise Zersetzung in freies Brom und niedere Bromide stattfindet; auch beim längeren Aufbewahren zersetzt es sich unter Freiwerden von Brom; mit Wasser zerfällt es in Bromwasserstoff und blaues Oxyd.

Wolframhexabromid, WBr_6, erhielten Schaffer und Smith [1]) durch Einwirkung von Brom auf Wolfram in einer Atmosphäre von Stickstoffgas bei mässiger Erwärmung, in Form von blauschwarzen Nadeln.

Wolframdioxydibromid, WO_2Br_2, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf glühendes Dioxyd; der braune Dampf verdichtet sich zu schwarzen Prismen, welche nach dem Erkalten hellroth und durchsichtig sind und ein gelbes Pulver liefern. Sie verflüchtigen sich bei Rothgluth, ohne vorher zu schmelzen und werden von kaltem Wasser nicht zersetzt.

Wolframmonoxytetrabromid, $WOBr_4$, bildet sich zusammen mit der vorhergehenden Verbindung, von der es sich leicht durch Destillation trennen lässt. Es krystallisirt in schwarzbraunen, glänzenden Nadeln, welche bei 277° schmelzen und bei 327,5° sich als gelbrother Dampf verflüchtigen. Sie sind sehr zerfliesslich und zersetzen sich mit Wasser in Bromwasserstoff und das Trioxyd.

Wolfram und Jod.

(382) Wolframdijodid, WJ_2, bildet sich bei Einwirkung von Jod auf das rothglühende Metall in metallischen, grünen Schuppen, welche von Wasser nicht zersetzt werden (Roscoe).

Wolfram und Fluor.

(383) Wolframtrioxyd ist in starker Flusssäure löslich und krystallisirt beim Verdampfen wieder aus. Ein Wolframfluorid ist nicht bekannt, ebensowenig ein Oxyfluorid im freien Zustande, aber man kennt Verbindungen desselben mit Fluormetallen, wie $K_2F_4WO_2$, die man durch Auflösen der normalen Wolframate in Flusssäure erhält und die isomorph mit den entsprechenden Molybdänoxyfluoriden sind.

Wolfram und Sauerstoff.

(384) **Man kennt zwei wohl definirte Oxyde dieses Metalles:**

Wolframdioxyd . . . . . . WO_2
Wolframtrioxyd . . . . . . WO_3

Dieselben können sich mit einander in wechselnden Verhältnissen zu den blauen Molybdänoxyden analogen Verbindungen vereinigen.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 1098.

Wolframdioxyd, WO_2. Das braune Wolframoxyd, wie diese Verbindung auch genannt wird, erhält man durch Ueberleiten von Wasserstoff über schwach glühendes Trioxyd als braunes Pulver, welches an der Luft mit glänzender Feuererscheinung verbrennt; diese Eigenschaft aber verliert sich, wenn man es 24 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre liegen lässt. Wendet man bei seiner Darstellung das krystallinische Trioxyd an, so erhält man es als bronzefarbiges Krystallpulver, und lässt man das erstere mit Salzsäure und Zink in Berührung, so verwandelt es sich in kupferrothe Blättchen. Sein specifisches Gewicht ist 12,1; in Salzsäure oder Schwefelsäure löst es sich etwas mit rother Farbe; die Lösung setzt allmälig, schneller beim Erwärmen, blaues Oxyd ab. In heisser concentrirter Kalilauge löst es sich unter Wasserstoffentwickelung zu Kaliumwolframat:

$$2\,KOH + WO_2 = K_2WO_4 + H_2.$$

(385) **Wolframtrioxyd**, WO_3, findet sich als Wolframocker oder Tungstit mit anderen Wolframmineralien, durch deren Verwitterung es entstanden ist. Um es darzustellen, behandelt man feingepulverten Wolframit wiederholt unter häufigem Umrühren mit Salzsäure, zu der man zuletzt etwas Salpetersäure setzt, bis das Eisen und Mangan möglichst gelöst sind, behandelt den Rückstand mit Ammoniak, dampft die Lösung zur Krystallisation ein und glüht das krystallisirte Ammoniumwolframat. Wöhler empfiehlt, Wolframit mit seinem doppelten Gewichte Calciumchlorid eine Stunde lang zusammenzuschmelzen und die Masse mit Wasser auszulaugen, um das überschüssige Calciumchlorid, sowie die Chloride des Eisens und Mangans, aufzulösen; der aus Calciumwolframat bestehende Rückstand wird dann durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt und das rothe Trioxyd wie oben gereinigt. Hat man Scheelit zur Verfügung, so behandelt man ihn ebenfalls mit kochender Salzsäure und führt das Product in das Ammoniumsalz über.

Wolframtrioxyd bildet, wenn es aus der Lösung eines seiner Salze durch Kochen mit einer Säure abgeschieden wurde, ein citronengelbes zartes Pulver, während das durch Glühen des Ammoniumsalzes erhaltene dessen Krystallform zeigt. Die kleinste Beimischung von Natriumsalz verleiht ihm eine grünliche Färbung, die selbst beim Glühen in Sauerstoff nicht verschwindet (Roscoe). In Krystallen erhält man das Trioxyd, indem man es mit Borax zusammenschmilzt und die Masse mit Salzsäure und Ammoniak auszieht; es bildet rhombische Tafeln, welche noch 1,6 Proc. Beimischungen enthalten und das specif. Gew. 0,302 bis 6,384 haben (Nordenskjöld). Erhitzt man ein Gemisch von Natriumwolframat und Natriumcarbonat zur lebhaften Rothgluth, so erhält man das Trioxyd in olivengrünen, rechtwinkeligen Prismen, welche bei Weissgluth zum Theil in Octaëdern sublimiren (Debray). Auch beim Erhitzen in einem Chlorwasserstoffstrome sublimirt es leicht in

blassgelben Krystallen. Das specifische Gewicht der amorphen Verbindung ist 7,16 und der krystallisirten 7,232 (Zettnow). Beim Erhitzen färbt es sich dunkelgelb, schmilzt im Gebläsefeuer und erstarrt zu einer aus langen Tafeln bestehenden Masse.

Wolframtrioxyd färbt sich am Lichte grünlich, wahrscheinlich durch Einwirkung organischen Staubes; denn bewahrt man es unter reinem Wasser auf, so verändert es sich im Sonnenscheine nur, wenn Staub zutritt. In Wasser ist das Trioxyd ganz unlöslich, es löst sich nur wenig in concentrirter Salzsäure und in Flusssäure.

Erhitzt man es in einem Wasserstoffstrome auf 250°, so entsteht zunächst ein indigoblaues Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel $2\,WO_3 + WO_2$ entspricht. Glüht man es in einem Strome von Kohlenoxyd, so erhält man blaurothe, kupferglänzende Krystalle von $3\,WO_3 + WO_2$, während das durch Zersetzung des Pentachlorids erhaltene Oxyd wahrscheinlich $W_2O_5 = WO_3 + WO_2$ ist.

(386) **Wolframsäure.** Das Trioxyd löst sich leicht in Alkalien unter Bildung wolframsaurer Salze, welche zum Theil eine sehr verwickelte Zusammensetzung haben und in zwei Classen zerfallen, die gewöhnlichen Wolframate und die Metawolframate, deren entsprechende Säuren ebenfalls im freien Zustande bekannt sind.

Fällt man die Lösung eines Wolframats in der Kälte mit einer Säure, so erhält man einen weissen Niederschlag von Wolframsäurehydrat, $H_2WO_4 + H_2O$, welcher etwas in Wasser löslich ist, bittersüss schmeckt und Lackmus röthet. Zersetzt man dagegen die Lösung eines Wolframats mit heisser überschüssiger Säure, so fällt wasserfreie Wolframsäure, H_2WO_4, als gelbes Pulver aus, das in Flusssäure löslich ist und sich daraus in gelben Krystallen abscheidet. Erhitzt man das reine Hexchlorid an feuchter Luft, so entsteht zuerst das rothe Oxychlorid, welches dann in zarte, lockere Flocken von Wolframsäure übergeht.

Die Salze der Wolframsäure sind, mit Ausnahme der der Alkalimetalle, in Wasser unlöslich und von den letzteren sind einige Kalium- und Ammoniumsalze schwer löslich. Die der Erdalkali- und anderen Metalle sind meistens amorphe Niederschläge; durch Doppelzersetzung bei Rothgluth dagegen können viele krystallinisch erhalten werden.

(387) **Metawolframsäure**, $H_2W_4O_{13} + 7\,H_2O$. Die Salze dieser Säure wurden zuerst von Margueritte dargestellt[1]) und die Säure selbst dann von Scheibler[2]) erhalten. Um sie darzustellen, zersetzt man das Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure, oder das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt in kleinen, gelben Octaëdern, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren; beim Glühen verwandelt

[1]) Ann. chim. phys. [3] 17, 475. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 83, 310.



sie sich in das Trioxyd. In Wasser ist sie leicht löslich, sie schmeckt stark sauer und sehr kratzend und bitter. Concentrirt man ihre Lösung durch Kochen, so gerinnt sie bei einem gewissen Punkte, und es scheidet sich erst das weisse Hydrat und dann die gewöhnliche gelbe Säure ab.

Die Metawolframate der Alkalimetalle bilden sich, wenn man die Salze der gewöhnlichen Säure mit einem Ueberschusse derselben so lange kocht, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Salzsäure gefällt wird. Die Salze der anderen Metalle sind ebenfalls meist leicht löslich und werden am besten durch Doppelzersetzung des Baryumsalzes mit dem entsprechenden Sulfat oder Carbonat erhalten. Beim Abdampfen in der Wärme scheiden sie sich meistens als amorphe Massen ab; dagegen beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisiren sie gewöhnlich. Sie schmecken sehr bitter und geben keinen Niederschlag mit Säuren; nur bei längerem Kochen fällt gewöhnliche Wolframsäure aus. Mit Bleinitrat und Mercuronitrat geben sie weisse Niederschläge.

Die lösliche oder colloïdale Wolframsäure erhielt Graham, indem er zu einer fünfprocentigen Lösung des gewöhnlichen Natriumsalzes vorsichtig einen kleinen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure setzte und die Flüssigkeit der Dialyse unterwarf. Um alles Alkali zu entfernen, muss man von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zusetzen. Die so erhaltene Lösung schmeckt bitter und zusammenziehend, aber nicht metallisch, wird durch verdünnte Säuren oder Weingeist nicht gefällt und bildet beim Verdampfen eine gummiartige Masse, welche bis 200° erhitzt werden kann, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, und erst bei Rothgluth 2,42 Proc. Wasser abgiebt. Die nicht geglühte Säure bildet mit wenig Wasser eine zähe, schleimige Masse, wie arabisches Gummi, und löst sich in einem Viertel ihres Gewichtes zu einer Flüssigkeit, auf der Glas schwimmt. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Entbindung von Kohlendioxyd; mischt man sie mit löslicher dialysirter Kieselsäure, so verhindert sie das Gelatiniren derselben, indem sich (wahrscheinlich) die später beschriebene Silicowolframsäure bildet.

Die Perwolframsäure, $HWoO_4$, sowie die Perwolframate werden auf analoge Weise gebildet, wie die Permolybdänsäure und ihre Salze.

(388) Wolframate des Kaliums. Das normale Salz K_2WO_4 bildet sich, wenn man die berechnete Menge des Trioxyds in Potasche oder Kali löst oder damit zusammenschmilzt. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sich das wasserfreie Salz in dünnen Nadeln ab. Lässt man aber die Flüssigkeit bei niedriger Temperatur über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man grosse, der krystallisirten Soda ähnlich sehende Krystalle von $K_2WO_4 + 2H_2O$, welche an trockener Luft verwittern, aber an feuchter, wie auch das wasserfreie Salz zerfliessen.

Kocht man es mit wenig Wasser oder trägt in seine kochende Lösung so lange Wolframtrioxyd ein, als es sich löst, so erhält man beim Erkalten rhombische, glänzende Blättchen von $K_{10}W_{12}O_{41} + 11\,H_2O$, die bitter und herbe schmecken, sauer reagiren und leichter in heissem als in kaltem Wasser löslich sind.

Setzt man Alhohol zu seiner wässerigen Lösung, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in dünnen Blättchen von Kaliummetawolframat, $K_2W_4O_{13} + 5\,H_2O$, krystallisirt. Ein anderes Hydrat, $K_2W_4O_{13} + 8\,H_2O$, krystallisirt aus der Mutterlauge des normalen Salzes in Octaëdern, welche an der Luft rasch verwittern.

(389) Wolframate des Natriums. Das normale Salz wird wie Kaliumwolframat dargestellt; es krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Täfelchen von $Na_2WO_4 + 2\,H_2O$, welche sich in 4 Thln. kalten und 2 Thln. kochenden Wassers lösen, leicht verwittern und beim Erhitzen das wasserfreie Salz als weisse Masse zurücklassen. Es schmeckt bitter, salzig und herbe, reagirt alkalisch und schmilzt unter Rothgluth zu einer Flüssigkeit, welche krystallinisch erstarrt.

Man kennt ausserdem noch die folgenden Polywolframate des Natriums[1]):

$$Na_2W_2O_7 + 2\,H_2O$$
$$Na_4W_3O_{11} + 7\,H_2O$$
$$Na_4W_5O_{17} + 11\,H_2O$$
$$Na_6W_7O_{24} + 16\,H_2O$$
$$Na_6W_7O_{24} + 21\,H_2O$$
$$Na_{10}W_{12}O_{41} + 21\,H_2O$$
$$Na_{10}W_{12}O_{41} + 25\,H_2O$$
$$Na_{10}W_{12}O_{41} + 28\,H_2O$$

Dieselben sind alle löslich in Wasser und krystallisirbar. Das letzte derselben, welches Natriumparawolframat genannt wird, stellt man im Grossen dar durch Schmelzen von Wolframit mit calcinirter Soda und Ausziehen der Schmelze mit Wasser; die Lösung wird dann siedend heiss beinahe mit Salzsäure neutralisirt. Das Salz krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grossen, triklinen Krystallen, bei höherer Temperatur bilden sich die Salze mit weniger Wassergehalt. Man hat es als Ersatz der Zinnpräparate in der Färberei vorgeschlagen; es scheint aber bis jetzt keinen Eingang gefunden zu haben. Wichtiger ist seine Anwendung zum Schutze von Geweben gegen Entflammung. Nach Oppenheim und Versmann[2]) eignet sich dieses Salz besser dazu, als irgend ein anderes, da es weder das Gewebe noch die Farben angreift und nach Versuchen, welche die englische Admiralität

[1]) Marignac, Ann. chim. phys. [3] 69, 39. — [2]) Report of the Juries etc. 1862.

anstellen liess, scheint es auch ein vorzügliches Flammenschutzmittel für Holz zu sein.

Natriummetawolframat, $Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$, entsteht beim längeren Kochen des normalen Salzes mit Wolframtrioxyd und krystallisirt in grossen, glänzenden, farblosen Octaëdern, die sich bei 13° in 0,0935 Thln. Wasser zu einer Flüssigkeit lösen, welche das specif. Gew. 3,02 hat. Lässt man seine mit Salzsäure versetzte Lösung freiwillig verdunsten, so scheiden sich monokline Krystalle von $2NaHW_4O_{13} + 11H_2O$ aus.

(390) Wolframate des Ammoniums. Das normale Salz ist nicht bekannt; lässt man eine Lösung von Wolframsäure in Ammoniak über gebranntem Kalk verdunsten, so erhält man manchmal warzige Krystalle von $(NH_4)_8W_3O_{18} + 3H_2O$, welche leicht Ammoniak abgeben; gewöhnlich aber entstehen Nadeln oder Tafeln von $(NH_4)_6W_7O_{24} + 6H_2O$ oder kleine, trikline Krystalle von $(NH_4)_4W_5O_{17} + 5H_2O$. Lässt man eine ammoniakalische Lösung des Trioxyds in der Wärme verdunsten, so bilden sich monokline Krystalle von $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} + 5H_2O$.

Kocht man Wolframtrioxyd mit Ammoniak, so erhält man tetragonale Pyramiden von Ammoniummetawolframat, $(NH_4)_2W_4O_{13} + 8H_2O$, welche sehr löslich in Wasser sind und an der Luft rasch verwittern. Ausser diesen sind noch andere Ammoniumwolframate dargestellt worden.

Hallopeau [1]) erhielt durch tropfenweises Hinzufügen von Ammoniak zu einer concentrirten Lösung von Natriumparawolframat eine in kleinen Krystallen sich ausscheidende Verbindung von der Zusammensetzung: $16WoO_3 . 3Na_2O(3NH_4)_2O + 22H_2O$. Aus der von diesen Krystallen getrennten Mutterlauge krystallisirte in hexagonalen Prismen die Verbindung: $12WoO_3 . 4Na_2O(NH_4)_2O + 25H_3O$.

Normales Calciumwolframat, $CaWO_4$, kommt als Scheelit in tetragonalen, glänzenden, farblosen bis braunen Pyramiden vor; er enthält häufig etwas Eisen und findet sich gewöhnlich in den krystallinischen Gesteinen zusammen mit Zinnstein, Flussspath, Wolframit u. s. w. Als weissen unlöslichen Niederschlag erhält man die Verbindung durch Fällen von Calciumchlorid mit einem normalen Wolframat; erhitzt man ihn mit Kalk gemengt in einem Chlorwasserstoffstrome, so entsteht künstlicher krystallisirter Scheelit. Sättigt man eine heisse Lösung von Metawolframsäure mit Calciumcarbonat, so erhält man Calciummetawolframat, $CaW_4O_{13} + 10H_2O$, das in tetragonalen Octaëdern krystallisirt.

Normales Baryumwolframat, $BaWO_4$, bildet sich beim Zusammenschmelzen des Natriumsalzes mit Kochsalz und Baryumchlorid in farblosen, dem Scheelit gleichenden Krystallen.

---

[1]) Compt. rend. 120, 1343.



Baryummetawolframat, $BaW_4O_{13} + 9H_2O$, erhält man durch Mischen heiss gesättigter Lösungen des Natriumsalzes und Baryumchlorids unter Zusatz von etwas Salzsäure. Es bildet grosse, tetragonale Pyramiden, welche man leicht durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser reinigen kann. Setzt man Barytwasser zu seiner wässerigen Lösung, so scheiden sich spiessförmige Krystalle von $2BaWO_4 + H_2O$ aus.

Bleiwolframat, $PbWO_4$, kommt als Wolframbleierz oder Scheelbleispath in Zinnwald, Bleiberg, Chili und Massachusetts in gelblichen, grünen, braunen oder rothen, glänzenden, tetragonalen Pyramiden vom specif. Gew. 7,87 bis 8,13 vor.

Ferrowolframat, $FeWO_4$, findet sich als Ferberit in Spanien und steht dem Wolframit, $(MnFe)WO_4$, sehr nahe, welches Mineral im Erzgebirge, in Cornwall, Cumberland, in Irland, Frankreich, Amerika etc. gewöhnlich zusammen mit Scheelit und Zinnstein vorkommt, monoklin krystallisirend, vom specifischen Gewichte 5 bis 5,5; demselben sehr ähnlich ist der Hübnerit, $MnWO_4$, der sich in Nevada findet.

Verbindungen von Wolframaten mit Wolframdioxyd.

(391) Diese eigenthümlichen Verbindungen entstehen durch Reduction von Wolframaten und sind als Bronzefarben in Vorschlag gebracht worden, haben aber bis jetzt noch wenig Anwendung gefunden.

Natriumwolframbronze, $Na_2W_3O_9 = Na_2W_2O_7 + WO_2$. Diese schöne Verbindung wurde zuerst von Wöhler erhalten, indem er in geschmolzenes normales Natriumwolframat so lange Trioxyd eintrug, als sich dasselbe noch löste, das Product in einem Wasserstoffstrome schwach glühte und dann mit Wasser, Salzsäure, Kalilauge und zuletzt wieder mit Wasser auskochte. Man erhält den Körper auch, wenn man ein Polywolframat mit Zinn schmilzt und die Masse mit Natronlauge und Salzsäure behandelt. Er bildet prachtvoll goldglänzende Würfel vom specif. Gew. 6,617, welche die Elektricität vollkommen leiten; beim Glühen an der Luft oxydirt er sich und schmilzt dann. Ausser von Flusssäure wird er von keiner wässerigen Säure und auch nicht von alkalischen Laugen angegriffen.

$Na_2W_5O_{14} = Na_2W_3O_{10} + 2WO_2$ entsteht, wenn man den elektrischen Strom durch das geschmolzene Salz $Na_{10}W_{12}O_{41}$ leitet und bildet blaue Würfel oder Tafeln, welche an einigen Flächen Kupferglanz zeigen und in dünner Schicht blaues Licht durchlassen. Sie haben das specif. Gew. 7,283, leiten die Elektricität vollkommen und werden von Säuren und Alkalien nicht angegriffen

Nach Philipp bilden sich beim Schmelzen von Wolframtrioxyd

mit Natron und Zinn, je nach den Mengenverhältnissen oder der Temperatur, vier verschiedene Bronzen [1]):

$Na_5W_6O_{18}$, goldgelb,
$Na_4W_5O_{15}$, rothgelb,
$Na_2W_3O_9$, purpurroth,
$Na_2W_5O_{15}$, blau.

Dieselben entstehen auch, wenn man das Gemisch im Wasserstoffstrome schmilzt oder es der Elektrolyse unterwirft. Alle Wolframbronzen werden beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung unter Bildung eines Wolframats zersetzt:

$$Na_2W_5O_{15} + 2\,Ag_2O = Na_2W_5O_{17} + 4\,Ag.$$

Die Verbindung $K_2W_3O_9 = K_2W_2O_7 + WO_2$ wird wie die entsprechende des Natriums erhalten und bildet kleine, dunkelblaue Nadeln mit Kupferglanz. Leitet man den galvanischen Strom durch ein geschmolzenes Kaliumpolywolframat, so bilden sich schöne, tiefblaue, kupferglänzende, tetragonale Prismen oder Pyramiden von $K_2W_5O_{12} = K_2WO_4 + 4\,WO_2$.

Nach Knorre giebt es nur eine einzige Kaliumwolframbronze, $K_2W_4O_{12}$; derselbe hat auch zwei Kaliumnatrium- und eine Lithiumbronze dargestellt [2]).

Phosphorwolframsäuren.

(392) Aehnlich der Molybdänsäure verbindet sich die Wolframsäure mit Phosphorsäure zu complicirten Verbindungen, welche krystallisirte Salze geben; dieselben wurden von Scheibler [3]) entdeckt und von Gibbs [4]) sowie Sprenger [5]) weiter untersucht.

Am besten ist die Säure $2\,H_3PO_4 + 24\,WO_3 + 55\,H_2O$ studirt, welche in glänzenden, farblosen Octaëdern, die leicht verwittern, krystallisirt und verschiedene Reihen von Salzen bildet.

Da sie die Eigenschaft hat, Alkaloïde wie Phosphormolybdänsäure zu fällen, so benutzt man sie als Reagens, das man einfach durch Zusatz von etwas officineller Phosphorsäure zu einer Lösung von Natriumwolframat erhält. Andere Phosphorwolframsäuren sind von Kehrmann beschrieben worden [6]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 499. — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 27, 49; Feit, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 133. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 801. — [4]) Ibid. 10, 1385. — [5]) Journ. prakt. Chem. [2] 22, 418. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1805; 24, 2326; 25, 1966. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 421 bis 441; 4, 138; 6, 386. Vergl. auch Sprenger, Inaug.-Dissert. Berlin. Vergl. auch über einige physikalische Eigenschaften der Phosphor- und Wolframsäure von M. Sobolew, Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 16.



Wolframkieselsäuren[1]).

(393) Diese eigenthümlichen Verbindungen sind von Marignac[2]) entdeckt und untersucht worden, welcher sie folgendermaassen formulirte und benannte:

Silicodeciwolframsäure	$4\,H_2O, SiO_2, 10\,WO_3$,
Wolframkieselsäure	$4\,H_2O; 12\,WO_3, SiO_2$,
Silicoduodeciwolframsäure . . .	$4\,H_2O, SiO_2, 12\,WO_3$.

Silicodeciwolframsäure, $H_8W_{10}SiO_{36} + 3\,H_2O$. Um diese Säure darzustellen, kocht man Kieselsäuregallerte mit Ammoniumpolywolframat und dampft die Lösung unter zeitweisem Zufügen von Ammoniak ein. Man erhält so das Salz $(NH_4)_8W_{10}SiO_{36} + 8\,H_2O$ in kurzen, rhombischen Prismen, dessen Lösung man in der Kälte mit Silbernitrat fällt und den ausgewaschenen Niederschlag mit Salzsäure zersetzt. Beim Eintrocknen im Vacuum erhält man die Säure als gelbliche, glasartige Masse, welche erst an der Luft zerspringt und dann zerfliesst. Ihre Salze sind noch wenig untersucht.

Löst man die Säure in Wasser und dampft ein, so scheidet sich etwas Kieselsäure aus, und die dicke Mutterlauge liefert allmälig kurze trikline Prismen von Wolframkieselsäure, $H_8W_{12}SiO_{42} + 20\,H_2O$, welche leicht in Wasser und Weingeist löslich sind. Sie bildet normale und saure Salze.

Normales Kaliumwolframsilicat, $K_8W_{12}SiO_{42} + 20\,H_2O$, krystallisirt in schlecht ausgebildeten, rhombischen Prismen.

Saures Kaliumwolframsilicat, $K_4H_4W_{12}SiO_{42} + 7\,H_2O$, tritt in zwei verschiedenen Formen auf, welche gleichzeitig aus derselben Lösung anschiessen; löst man die eine in Wasser, so krystallisirt die andere daraus. Man erhält daher entweder durchsichtige, dicke, rhombische Prismen oder seidenglänzende, weiche, sechsseitige, rhombische Tafeln.

Silicoduodeciwolframsäure oder Kieselwolframsäure, $H_8SiW_{12}O_{42} + 29\,H_2O$. Die Salze dieser Säure entstehen beim Kochen von Kieselgallerte mit den Polywolframaten der Alkalimetalle. Durch Fällen ihrer Lösung mit Mercuronitrat erhält man einen weissen Niederschlag, den man mit Salzsäure zersetzt. Sie krystallisirt in grossen, tetragonalen Pyramiden und ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Erhitzt man sie gelinde, so dass sie im Krystallwasser schmilzt, oder dampft man eine etwas Salzsäure enthaltende Lösung ein, so krystallisiren Rhomboëder von $H_8SiW_{12}O_{42} + 22\,H_2O$.

Sie bildet normale, saure und Doppelsalze, welche alle, mit Ausnahme des Mercurosalzes, in Wasser löslich sind. Kochende Salzsäure

[1]) Ueber Wolframvanadate siehe C. Friedheim, Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 11; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1505. — [2]) Ann. chim. phys. [4] 3, 5.

verwandelt die normalen in saure Salze, welche nicht weiter durch Salzsäure verändert werden. Alkalien zersetzen ihre Lösungen unter Abscheidung von Kieselsäure.

Normales Kaliumsilicoduodeciwolframat, $K_8SiW_{12}O_{42} + 14\,H_2O$, bildet harte, körnige Krusten, die aus würfelähnlichen Prismen bestehen. Durch Einwirkung von Säuren entstehen saure Salze, von denen $H_4K_4SiW_{12}O_{42} + 16\,H_2O$ farblose, klare, glänzende hexagonale Krystalle bildet, während das Salz $2\,H_5K_3SiW_{12}O_{42} + 25\,H_2O$ in monoklinen Prismen krystallisirt.

Wolfram und Schwefel.

(394) Wolframdisulfid, WS_2, ist ein schwarzes, metallglänzendes Pulver, welches man durch Glühen des Trioxyds in Schwefeldampf und Schwefelwasserstoff erhält.

Wolframtrisulfid, WS_3, entsteht durch Auflösen des Trioxyds oder eines Wolframats in der Lösung eines alkalischen Sulfids und Fällen mit Säuren als schwarzbrauner Niederschlag, der etwas löslich in Wasser ist und sich leicht mit basischen Sulfiden zu Schwefelsalzen vereinigt, von denen die der Alkalimetalle gelb bis roth, krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Das Ammoniumsalz, $(NH_4)_2WS_4$, bildet gelbrothe Krystalle und das Kaliumsalz, K_2WS_4, krystallisirt in blassrothen, flachen, vierseitigen Säulen.

Wolfram und Stickstoff.

(395) Leitet man über das durch Verbrennen von Wolfram in Chlor erhaltene Chlorid trockenes Ammoniak, so tritt eine ziemlich heftige Einwirkung ein, die man gegen das Ende durch gelindes Erhitzen unterstützen muss, wobei auch der gebildete Salmiak sich verflüchtigt; es resultirt eine halbmetallisch glänzende, cokeähnliche Masse von der Zusammensetzung $W_3N_6H_4$, die beim Erhitzen an der Luft zu Trioxyd verbrennt, während beim heftigen Glühen in einem Kohlentiegel Metall zurückbleibt. Erhitzt man sie im Wasserstoffstrome, so verwandelt sie sich in ein graues Pulver von $W_3N_4H_4$, und durch stärkeres Erhitzen in Ammoniak erhält man Wolframnitrid, W_3N_2.

Wolfram und Phosphor.

(396) Schmilzt man glasige Phosphorsäure und Wolframtrioxyd in einem Kohlentiegel zusammen, so erhält man die Verbindung W_4P_2 in langen, dünnen, stahlfarbenen Prismen, die selbst von Königswasser nicht angegriffen werden, aber, im Sauerstoffstrome erhitzt, lebhaft verbrennen. Erhitzt man das Metall in Phosphordampf zum Glühen, so erhält man ein graues, schwer oxydirbares Pulver von W_3P_4.

Erkennung und Bestimmung des Wolframs.

(397) Alle unlöslichen Wolframverbindungen können entweder durch Schmelzen mit einem Alkali allein, oder unter Zusatz von Salpeter in lösliche Wolframate verwandelt werden. Ihre Lösung wird, mit Zink und Salzsäure zusammengebracht, blau gefärbt; setzt man zu der farblosen Lösung Ammoniumsulfid und dann verdünnte Salzsäure, so erhält man einen braunen Niederschlag von Wolframsulfid, während Salzsäure allein weisse Wolframsäure fällt, welche beim Erhitzen gelb wird. Schmilzt man sie mit wenig Zinn und Phosphorsalz in der Reductionsflamme, so erhält man eine blaue Perle, während eisenhaltige Wolframsäure eine blutrothe Perle giebt.

Quantitativ bestimmt man Wolfram als Trioxyd; will man z. B. seine Menge im Wolframit ermitteln, so zersetzt man es als feines Pulver durch Erhitzen mit Königswasser, verdampft zur Trockne, laugt den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt die gelösten Chloride des Eisens und Mangans ab, wäscht die Wolframsäure mit Alkohol, löst in Ammoniak, filtrirt wieder, dampft das Filtrat ein und erhitzt den Rückstand erst gelinde und dann zum Glühen bei Luftzutritt, wobei reines Trioxyd zurückbleibt.

Das Atomgewicht des Wolframs ist wiederholt mit ziemlich übereinstimmenden Resultalten bestimmt worden. Roscoe[1]) erhielt durch Reduction des Trioxyds und Wiederoxydation des Metalles die Zahl 183,33, während die Analyse des Hexchlorids 183,59 gab, woraus sich als Mittel die Zahl 183,5 ergiebt. Waddel fand durch Reduction des Trioxyds mit Wasserstoff 184,0[2]), und frühere Bestimmungen führten ebenfalls zu nahe bei 184 liegenden Werthen, weshalb diese Zahl gewöhnlich als Atomgewicht angenommen wird.

Uran.

U = 239,0.

(398) Die Pechblende oder das Uranpecherz wurde früher für ein Zinkerz angesehen; Werner hielt es für ein Eisenerz und Andere glaubten, es enthalte Wolfram. Klaproth fand darin 1789 ein neues Metall, welches er nach dem kürzlich vorher von Herschel entdeckten Planeten Uranus als Uranium bezeichnete. Der Körper, welchen Klaproth durch Reduction des Urankalkes erhielt, wurde von ihm sowie den folgenden Chemikern, welche über diesen Gegenstand arbeiteten, für das Metall gehalten, bis Péligot[3]) 1841 zeigte, dass es ein Oxyd ist, und das Metall aus demselben darstellte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 367. — [2]) Amer. Chem. Journ. 8, 280. — [3]) Ann. chim. phys. [3] 5, 5.

Uran findet sich hauptsächlich als **Pechblende**, welche aus dem unreinen Oxyd U_3O_8 besteht; ferner kommt es vor im **Liebigit**, der ein unreines Calciumurancarbonat ist, im **Uranvitriol** oder **Johannit**, im **Uranglimmer**, von dem verschiedene Arten existiren, welche basische Phosphate oder Arsenate des Calciums oder Kupfers und des Urans sind, und in noch verschiedenen anderen seltenen Mineralien.

Zu der Darstellung von Uranverbindungen geht man von der Pechblende aus, welche gewöhnlich zwischen 40 bis 60 Proc., aber auch bis zu 90 Proc. des Oxyds, neben Silicaten, Bleiglanz und anderen Beimengungen, enthält. Nach **Péligot** wird das feingepulverte Mineral mit Salpetersäure behandelt, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Lösung vom Rückstande abfiltrirt. Durch genügende Concentration der Flüssigkeit erhält man Krystalle des Nitrates, die man abtropfen lässt, durch Umkrystallisiren reinigt, trocknet und nun mit Aether behandelt, in welchem sich das reine Salz leicht löst, während noch etwaige Beimischungen zurückbleiben. Aus dem reinen Nitrat erhält man durch Glühen Urantrioxyd, UO_3.

Im Grossen gewinnt man es, indem man das gepulverte Erz erst für sich röstet, um Schwefel und Arsen möglichst zu entfernen; dann fügt man 15 Proc. Soda und 2 Proc. Salpeter hinzu und glüht unter häufigem Umrühren, bis die Masse braungelb geworden ist. Sie wird nun mit Wasser gewaschen und dann in Holzgefässen mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, dem man concentrirte Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zusetzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und lässt absetzen. Man fügt dann so lange Soda zu, bis das erst gefällte Oxyd sich wieder löst, während andere Oxyde, wie die des Eisens, Mangans, Kupfers u. s. w. ungelöst bleiben. Die goldgelbe Lösung wird unter Zusatz von Ammoniumsulfat oder Salmiak gekocht, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht, welcher scharf getrocknet als Uranoxydhydrat in den Handel kommt; derselbe enthält Ammoniak, das man, wie auch das Wasser, durch Erhitzen entfernen kann.

(399) Um das Metall darzustellen, mischt man das geglühte Trioxyd mit Kohle, leitet darüber bei Rothgluth einen Chlorstrom, wodurch Urantetrachlorid, UCl_4, entsteht, das man mit dem doppelten Gewicht Kaliumchlorid und zwei Drittel Natrium zusammenschmilzt und dabei das Gemisch mit Kaliumchlorid überdeckt. Der Porcellantiegel, in welchem die Reduction vorgenommen wird, steht in einem grösseren Graphittiegel und der Zwischenraum ist mit Kohlenpulver ausgefüllt. Man erhitzt langsam zur Rothgluth, und wenn die Reaction vorbei ist, wird das Feuer verstärkt, um das reducirte Metall zu schmelzen.

Moissan [1]) calcinirt zur Darstellung des Urans das Nitrat, mengt den Rückstand mit Kohle und unterwirft das comprimirte Gemisch im

---

[1]) Compt rend. 116, 347.



Kohletiegel der Einwirkung des Flammenbogens, unter Anwendung eines Stromes von 60 Volt. und 450 Amp. Moissan erhielt einen Metallregulus mit glänzendem Bruch von grosser Härte. Nach diesem Verfahren entsteht indess nicht reines Uran, dasselbe enthält vielmehr Kohlenstoff und zwar in wechselnder Menge. Der Gehalt schwankte in vier verschiedenen Proben zwischen 5 und 13,5 Proc.

Das geschmolzene Uran ist wenig hämmerbar, weicher als Stahl, hat die Farbe des Nickels, das specif. Gew. 18,7 und die specifische Wärme 0,0276 [1]). Bei gewöhnlicher Temperatur läuft es an der Luft stahlblau an und bedeckt sich dann mit schwarzen Schichten des Oxyds. Bei Rothgluth verbrennt es unter Funkensprühen und überzieht sich mit einer Oxydschicht, die weitere Oxydation verhindert. Das fein vertheilte Metall aber, welches man durch blosse Reduction, ohne es zu schmelzen, erhält, verbrennt schon bei 207° mit grossem Glanz. Es löst sich in verdünnten Säuren mit Wasserstoffentwickelung, verbindet sich beim Erhitzen mit Schwefel unter Feuererscheinung und verbrennt auch leicht in Chlor.

Es bildet zwei Oxyde, UO_2 und UO_3, die unter einander Verbindungen eingehen. Das Dioxyd ist ein basisches und das Trioxyd ein säurenbildendes Oxyd. Beide aber unterscheiden sich von allen anderen Oxyden durch sehr eigenthümliche Eigenschaften. Das Dioxyd vereinigt sich direct mit Chlor zu der Verbindung UO_2Cl_2, welche auch entsteht durch Auflösen des Trioxyds in Salzsäure, und andere Säuren bilden mit dem letzteren analoge Verbindungen. Nach dem Vorschlage von Péligot betrachtet man das Dioxyd daher als ein zusammengesetztes Radical, das Uranyl genannt wird und dessen Oxyd das Trioxyd ist.

Dass das Dioxyd wirklich als ein zusammengesetztes Radical anzusehen ist, geht aus der interessanten Beobachtung Ebelmen's [2]) hervor, dass es aus Silberlösungen das Metall fällt, ohne dass Sauerstoffentwickelung eintritt.

Ausser den erwähnten kennt man noch Oxyde, die weniger Sauerstoff als das Dioxyd, und solche, die mehr als das Trioxyd enthalten, aber noch wenig untersucht sind.

Uranoverbindungen.

(400) Urandioxyd, UO_2. Dieses Oxyd, welches früher, wie schon erwähnt, für das Metall angesehen wurde, entsteht durch Reduction des Trioxyds. Erhitzt man das letztere im Wasserstoffstrome zum Glühen, so erhält man ein braunes oder kupferrothes, pyrophorisches Pulver vom specif. Gew. 10,15 (Péligot), während durch Reduction

---

[1]) Zimmermann, Ann. Chem. Pharm. 216, 1. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 5, 219.



mit Kohle es als schwarzes, krystallinisches Pulver gewonnen wird[1]). Glüht man Uranylkaliumchlorid, $UO_2Cl_2 + 2KCl$, in Wasserstoff, so erhält man Urandioxyd in mikroskopischen, rothbraunen, durchscheinenden Octaëdern. E. F. Smith[2]) stellt das Dioxyd durch heftiges Glühen eines Gemisches von U_3O_8 mit Chlorammonium (letzteres im Ueberschuss) im Windofen her. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu U_3O_8; nach starkem Glühen ist es in verdünnten Säuren unlöslich, löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure.

Die Uranosalze haben eine grüne oder braune Farbe und sind sehr leicht oxydirbar; aus ihren Lösungen fällen Alkalien Uranohydroxyd in rothbraunen Flocken, welche beim Kochen sich schwärzen.

Uranochlorid oder Urantetrachlorid, UCl_4. Fein vertheiltes Uran verbindet sich mit Chlor unter Feuererscheinung zu dieser Verbindung, welche auch entsteht, wenn man Chlorwasserstoff über das erhitzte Dioxyd leitet. Am besten erhält man Urantetrachlorid, indem man ein Gemisch von Kohle und einem der Uranoxyde in einem Chlorstrome glüht, wobei es sich als rother Dampf verflüchtigt, der das specif. Gew. 13,3 hat (Zimmermann) und sich in dunkelgrünen bis schwarzen, sehr glänzenden, regulären Octaëdern verdichtet. An der Luft raucht es und zerfliesst, in Wasser löst es sich unter Zischen zu einer schön dunkelgrünen Lösung, welche stark reducirende Eigenschaften hat und beim Eindampfen im Vacuum eine amorphe, grüne Masse zurücklässt.

Durch die Analyse dieses Chlorids fand Péligot, dass das vermeintliche metallische Uran ein Oxyd ist.

Erhitzt man es in Wasserstoff nicht bis zu seinem Siedepunkte, so erhält man Uransesquichlorid, U_2Cl_6, als dunkelbraune, faserige und schwer flüchtige Masse, welche sich in Wasser mit Purpurfarbe löst. Dasselbe bildet sich auch, wenn man eine salzsaure Lösung des Tetrachlorids oder des Uranylchlorids mit Zink behandelt; die Flüssigkeit färbt sich aber bald grün, wobei sich Wasserstoff entwickelt und Uranohydroxyd niederschlägt.

Urantetrachlorid verbindet sich mit Ammoniak in der Kälte zu $3UCl_4 + 4NH_3$, welche Verbindung beim Erhitzen ein braunes Chlorid von der Formel U_3Cl_8 zurücklässt.

Urantetrabromid, UBr_4, entsteht durch Erhitzen eines innigen Gemisches des Dioxyds mit Kohle in Bromdampf und bildet braune bis schwarze Blättchen, die sich bei Rothgluth verflüchtigen und deren Dampf das specif. Gew. 19,5 hat (Zimmermann). An der Luft zerfliesst es zu einer grünen Flüssigkeit; lässt man diese oder die Lösung

---

[1]) Nach Hildebrand (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, 3, 243) ist das specifische Gewicht des Dioxyds keinesfalls kleiner als 10,95, auf Wasser von 4° bezogen. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 686.



des Hydroxyds in Bromwasserstoff über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man sehr zerfliessliche grüne Krystalle von $UBr_4 + 8H_2O$.

Erhitzt man das Tetrabromid im Wasserstoffstrome, so erhält man Uransesquibromid in braunen, sehr zerfliesslichen Nadeln.

Urantetrajodid, UJ_4, ist nur in wässeriger Lösung bekannt, welche man durch Auflösen des Hydroxyds in Jodwasserstoff erhält; die grüne Lösung zersetzt sich leicht unter Ausscheidung von Jod.

Urantetrafluorid, UF_4. Flusssäure fällt die Lösung des Chlorids; das unlösliche grüne Fluorid entsteht auch, wenn man das Hydroxyd mit Flusssäure behandelt. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, die man nicht direct, sondern nur durch Reduction der entsprechenden Uranylverbindungen erhalten kann.

Uranosulfat, $U(SO_4)_2 + 8H_2O$, krystallisirt aus Wasser in grünlichen, rhombischen Prismen. Um es darzustellen, braucht man nicht von reinem Dioxyd auszugehen, sondern man löst das grüne Oxyd, U_3O_8, in verdünnter Schwefelsäure und lässt unter Zusatz von etwas Alkohol krystallisiren; die Mutterlauge, welche Uranylsulfat enthält, liefert, wenn sie in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, noch mehr Krystalle von Uranosulfat, welches, indem die Uranylverbindung durch den Alkohol reducirt wird, sich ausscheidet, weil es in verdünntem Alkohol wenig löslich ist; das Salz hat die Formel $U(SO_4)_2 + 4H_2O$.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle verbindet es sich zu Doppelsalzen:

$U(SO_4)_2 + K_2SO_4 + H_2O$ ist wenig in Wasser löslich und bildet grüne, krystallinische Krusten.

$U(SO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$ krystallisirt in aus Nadeln bestehenden, warzenförmigen, dunkelgrünen Massen und ist ziemlich löslich in Wasser.

Uranouraniverbindungen.

(401) Grünes Uranoxyd, $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$, findet sich als Uranpecherz in grösserer Menge in Joachimsthal in Böhmen, wo es fabrikmässig verarbeitet wird; kleinere Mengen liefern die Gruben von Přibram und verschiedene im sächsischen Erzgebirge, in Frankreich, England und Schweden. Das Uranpecherz bildet grünlichgraue, braune bis schwarze, pechglänzende Massen oder Körner und enthält, wie früher schon erwähnt, immer andere Mineralien beigemischt.

Das reine Oxyd erhält man durch mässiges Glühen des Dioxyds in Sauerstoff als sammetglänzendes, dunkelgrünes Pulver, welches das specif. Gewicht 7,2 hat und in starken Säuren löslich ist.

Beim Glühen an der Luft giebt es etwas Sauerstoff ab, während es durch Glühen in Stickstoff oder Kohlendioxyd wieder in Dioxyd übergeht [1]).

[1]) Ann. Chem. Pharm. 232, 276.



Schwarzes Uranoxyd oder Uranpentoxyd, $U_2O_5 = UO_2 + UO_3$, entsteht, wenn man die anderen Oxyde oder Ammoniumuranat heftig an der Luft glüht. Nach Zimmermann hat es keine constante Zusammensetzung. Es ist ein schwarzes Pulver, welches in der Porcellanmalerei verwendet wird.

Uranpentachlorid, UCl_5, bildet sich durch directe Vereinigung des Tetrachlorids mit Chlor; man erhält es bei der Darstellung des letzteren, wenn man Chlor langsam einleitet, wobei sich das Tetroxyd nahe bei der erhitzten Stelle in prachtvollen Octaëdern und das Pentachlorid weiter davon in langen, dunkeln, nadelförmigen Krystallen verdichtet, welche im auffallenden Lichte metallgrün und im durchfallenden prachtvoll rubinroth erscheinen. Bei schnellerem Chlorstrome verdichtet es sich zum Theil als leicht bewegliches, lockeres, braunes Pulver.

Uranpentachlorid ist sehr hygroskopisch, zerfliesst an der Luft zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit und löst sich in Wasser unter Zischen und Bildung von Salzsäure [1]).

Uraniverbindungen.

(402) Urantrioxyd oder Uranyloxyd, UO_3, erhält man am einfachsten durch gelindes Erhitzen des Ammoniumuranats oder des Uranylnitrats als rothgelbes oder gelbbraunes Pulver, das sich leicht in Säuren löst; aus dieser Lösung fällen Alkalien kein Hydroxyd, sondern uransaure Salze. Um Uranylhydroxyd, $UO_2(OH)_2$, darzustellen, erhitzt man nach Berzelius Uranylnitrat gelinde, so lange noch saure Dämpfe entweichen; der Rückstand wird dann mit Wasser ausgekocht, um ein basisches Salz zu entfernen. Malaguti erhielt es durch vorsichtiges Eindampfen einer alkoholischen Lösung des Nitrats, wobei eine gelbe Masse von $UO_2(OH)_2 + H_2O$ entsteht, welche bei 100° ihr Wasser verliert.

Uranylhydroxyd ist ein gelbes Pulver vom specif. Gew. 5,92; es zersetzt sich noch nicht bei 400° und giebt erst bei höherer Temperatur Wasser und Sauerstoff ab.

Die Uranylsalze sind gelb gefärbt und zeigen meistens eine schöne Fluorescenz, welche sie, sowie das Trioxyd, Glasflüssen ertheilen, wenn man sie damit zusammenschmilzt.

Uranylchlorid, UO_2Cl_2, bildet sich, wenn man Chlor über rothglühendes Urandioxyd leitet; es ist eine gelbe, krystallinische, leicht schmelzbare, aber schwer flüchtige Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. In wässeriger Lösung erhält man es am einfachsten durch Auflösen des Trioxyds in Salzsäure; beim Verdampfen

---

[1]) Roscoe, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1131.



erhält man Krystalle von $UO_2Cl_2 + H_2O$. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, wie $UO_2Cl_2 + KCl + H_2O$, welches in grossen, grüngelben und löslichen Tafeln krystallisirt.

Uranylbromid, UO_2Br_2, ist dem Chlorid sehr ähnlich und bildet sich in analoger Weise; aus Wasser krystallisirt es in gelben, zerfliesslichen Nadeln, welche beim Erhitzen Wasser verlieren und röthlichgelb werden. Ein Jodid ist nicht bekannt.

Uranylfluorid, UO_2F_2, erhält man durch Erhitzen des Tetrafluorids an der Luft als weisses, krystallinisches Sublimat[1]). Behandelt man das grüne Oxyd mit Flusssäure, so bildet sich dieselbe Verbindung neben dem unlöslichen Tetrafluorid, und bleibt beim Verdampfen der gelben Lösung als fast farblose, seifenähnliche Masse zurück, welche sich beim Erhitzen an der Luft zersetzt. Mit anderen Fluoriden bildet es Doppelsalze, wie $UO_2F_2 + 3KF$, welches ein citronengelber, krystallinischer Niederschlag ist, der aus kochendem Wasser in triklinen Tafeln krystallisirt. Wie Baker fand, ist es trimorph und kann in quadratischen, sowie monoklinen Krystallen erhalten werden[2]). Das Natriumsalz hat die Zusammensetzung $UO_2F_2 + NaF + 4H_2O$ und krystallisirt in rhombischen Prismen.

Uranylsulfat, $(UO_2)SO_4 + 3H_2O$, gewinnt man durch Behandeln des Nitrats mit Schwefelsäure; es bildet nur schwierig Krystalle, welche an der Luft verwittern. Löst man es in mässig concentrirter Schwefelsäure durch Erwärmen, so setzen sich beim Erkalten schöne, gelbgrüne, fluorescirende Krystalle von $(UO_2)SO_4 + H_2SO_4$ ab. Aus einer Lösung in concentrirter Schwefelsäure krystallisirt Uranyldisulfat, $(UO_2)S_2O_7$, dessen Krystalle nicht fluoresciren.

Aus dem im Joachimsthale früher als werthlos betrachteten Uranpecherz haben sich durch Verwitterung im Laufe der Jahre andere Uranmineralien gebildet, worunter verschiedene Sulfate, wie Uranvitriol oder Johannit, der aus krystallisirtem, kupferhaltigem, normalem Uranylsulfat besteht, während Uranochalcit, Uranblüthe, Uranocker u. s. w. unreine basische Sulfate sind.

Uranylsulfat bildet Doppelsalze mit den Sulfaten der Alkalimetalle, wie $(UO_2)SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$, das sehr löslich ist und in gelben Krusten krystallisirt, während das schwer lösliche Ammoniumsalz, $(UO_2)SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$, monokline, citronengelbe Prismen bildet[3]).

Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$, bildet sich beim Auflösen der verschiedenen Uranoxyde in Salpetersäure und krystallisirt in schönen, citronengelben, fluorescirenden, rhombischen Prismen, die sich in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser lösen und an der Luft zerfliessen.

---

[1]) Smithells, Journ. Chem. Soc. 43, 125. — [2]) Baker, Journ. Chem. Soc. 35, 763. — [3]) Ueber Uranylchromat und Doppelsalze desselben vergl. Formánek, Ann. Chem. Pharm. 257, 102.



(403) Phosphate des Uranyls. Das normale Orthophosphat ist nicht bekannt; behandelt man das Oxyd mit Phosphorsäure, so erhält man ein krystallinisches Pulver, welches sich zum Theil in Wasser löst. Die Lösung setzt beim Eindampfen gelbe Krystalle des zweifach sauren Salzes $UO_2(H_2PO_4)_2$ und $3H_2O$ ab; der Rückstand besteht aus $2UO_2(H_2PO_4)_2 + 3H_2O$; das letztere Salz erhält man als krystallinischen Niederschlag, der vier Molecüle Wasser enthält, wenn man das Nitrat mit phosphorsaurem Natron fällt.

Uranylammoniumphosphat, $UO_2(NH_4)PO_4$, ist ein grünlichgelber, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, den lösliche Phosphate in einer mit Salmiak versetzten Lösung von Uranacetat erzeugen. Man benutzt diese Reaction zur volumetrischen Bestimmung des Urans sowie der Phosphorsäure.

Andere Doppelphosphate kommen als Mineralien vor, wie Kalkuranit, $(UO_2)_2Ca(PO_4)_2 + 8H_2O$, der in gelben, rhombischen, glimmerähnlichen Tafeln mit anderen Uranerzen auftritt. Demselben sehr ähnlich ist der Kupferuranit, $(UO_2)_2Cu(PO_4)_2 + 8H_2O$, welcher aber in grünen, tetragonalen Tafeln krystallisirt [1]). Beide Mineralien werden auch Uranglimmer genannt.

Arsenate des Urans. Dieselben sind den Phosphaten sehr ähnlich und verschiedene kommen als Mineralien vor, wie Trögerit, $(UO_2)_3(AsO_4)_2 + 12H_2O$, der sich bei Schneeberg in Sachsen in gelben, dünnen, monoklinen Tafeln findet, sowie Uranospinit, $(UO_2)_2Ca(PO_4)_2 + 8H_2O$, und Zeunerit, $(UO_2)_2Cu(PO_4)_2 + 8H_2O$, welche den Uranglimmern gleichen. Künstlich erhält man diese Mineralien in krystallinischen Blättchen, wenn man Kalk oder Kupferoxyd in Arsensäure löst und eine Lösung von Urannitrat zusetzt.

Carbonate des Uranyls. Man kennt nur Doppelsalze, welche durch Fällen der Uranylsalze mit Carbonaten entstehen und wenig in Wasser löslich sind. Das Kaliumsalz, $(UO_2)CO_3 + 2K_2CO_3$, erhält man durch Auflösen von Kaliumuranat in saurem Kaliumcarbonat und Verdampfen bei gelinder Wärme in seideglänzenden, krystallinischen Krusten. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 7,4 Proc. und beim Kochen wenig mehr. Das entsprechende Natriumsalz wird in ähnlicher Weise erhalten und ist ein krystallinisches Pulver. Das Ammoniumsalz, $(UO_2)CO_3 + 2(NH_4)_2CO_3$, erhält man durch gelindes Erwärmen von Ammoniumuranat mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in citronengelben, kleinen und sehr flächenreichen, monoklinen Prismen aus.

Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Thln. Wasser, in Gegenwart von Ammoniumcarbonat aber in weniger.

---

[1]) Vergl. Groth, Uebers. d. Mineral., S. 90.



Das Mineral Liebigit, das in apfelgrünen, warzigen Massen mit anderen Uranmineralien vorkommt, ist Uranylcalciumcarbonat, $(UO_2)CO_3 + CaCO_3 + 10 H_2O$.

Die Uranate.

(404) Die meisten dieser Salze entsprechen den Dichromaten; man kennt aber auch einige andere Uranate.

Kaliumdiuranat, $K_2U_2O_7$, entsteht durch Fällen eines Uranylsalzes mit Kalilauge als hell orangegelber Niederschlag, und als gelbrothes, krystallinisches Pulver erhält man es durch Schmelzen von Uranylchlorid mit Kaliumchlorid und Salmiak.

Natriumdiuranat, $Na_2U_2O_7$, wird ähnlich wie das Kaliumsalz erhalten und gleicht ihm sehr. Im Grossen stellt man es dar, indem man die schon erwähnte gelbe Uranlauge, welche das Natriumdoppelcarbonat enthält, mit Schwefelsäure neutralisirt und kocht, wobei sich das wasserhaltige Salz als zartes, gelbes Pulver ausscheidet, welches Urangelb genannt und als Farbe, sowie zur Darstellung von Uranglas benutzt wird. Wenn dasselbe sehr rein ist, so trocknet es häufig zu Gummigutt ähnlichen Stücken von der Zusammensetzung $Na_2U_2O_7 + 6 H_2O$ ein.

Auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung des Natriumdoppelcarbonats erhält man ebenfalls einen Niederschlag von Natriumuranat, welcher eine dunklere Farbe hat und im Handel orangefarbenes Urangelb genannt wird; durch Glühen geht es in wasserfreies, dunkel orangefarbenes Urangelb über[1]).

Lithiumuranat, Li_2UO_4, wird analog dem Kaliumdiuranat gewonnen und ist ein rothgelbes, krystallinisches Pulver, welches beim Kochen mit Wasser in Lithiumhydroxyd und Uranylhydroxyd zerlegt wird, während die Diuranate dabei nicht angegriffen werden[2]).

Ammoniumuranat ist ein gelber Niederschlag, der wenig in reinem Wasser und nicht in ammoniakhaltigem löslich ist. Man stellt es im Grossen dar, indem man die Lösung des Uranylammoniumcarbonats mit Ammoniumsulfat kocht; im Handel kommt es als Uranoxydhydrat vor. Man benutzt es zur Darstellung des schwarzen Oxyds und anderer Uranverbindungen.

Urantetroxyd und Peruranate.

(405) Diese Verbindungen sind von Fairley[3]) entdeckt, aber bis jetzt noch nicht ausführlicher untersucht worden.

---

[1]) Patera, Ber. Entw. chem. Ind. 1, 839. — [2]) Zimmermann, Ann. Chem. Pharm. 213, 283. — [3]) Journ. chem. soc. 1877, 1, 127.



Urantetroxyd, UO_4. Wenn man eine verdünnte Lösung von Wasserstoffdioxyd zu einer Lösung von Uranylnitrat setzt, so erhält man einen gelblich-weissen Niederschlag von $UO_4 + 2H_2O$, welcher sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung löst.

Kaliumperuranat, $K_4UO_8 + 10H_2O$, ist ein röthlich-gelber Niederschlag, welcher sich bildet, wenn man Alkohol zu einer Lösung von Uranylnitrat, Aetzkali und Wasserstoffdioxyd setzt. Das Salz ist sehr unbeständig, verliert an der Luft Sauerstoff und absorbirt rasch Kohlendioxyd.

Natriumperuranat, $Na_4UO_8 + 8H_2O$, wird ähnlich wie das vorhergehende Salz erhalten und bildet goldgelbe Nadeln oder Tafeln; es ist etwas beständiger als das Kaliumsalz. Wendet man bei seiner Darstellung keinen Ueberschuss von Aetznatron an, so erhält man an seiner Stelle das rothe, krystallinische Salz, $Na_2U_2O_{10} + 6H_2O$, das man als Uranylnatriumperuranat, $(UO_2)Na_2UO_3 + 6H_2O$, auffassen kann, sowie auch das Tetroxyd als Uranylperuranat, $(UO_2)_2UO_3$.

Uran und Schwefel.

(406) Uransesquisulfid, U_2S_3, entsteht durch Erhitzen des Uransesquibromids in einem Strome von Schwefelwasserstoff und bildet eine grauschwarze Masse, welche sich an der Luft unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, aber von Salzsäure fast nicht angegriffen wird. Glüht man es im Wasserstoffstrome, so bildet sich schwarzes Uranmonosulfid, US, welches sich dem Sesquisulfid ähnlich verhält[1]).

Urandisulfid, US_2, entsteht beim Glühen des Metalles in Schwefeldampf und wenn man Schwefelwasserstoff über das glühende Urantetrachlorid leitet. Je nach der Temperatur ist es ein schwarzgraues, amorphes oder krystallinisches Pulver, das sich in concentrirter Salzsäure löst und von Salpetersäure zu Uranylsulfat oxydirt wird.

Fällt man die Lösung eines Uranosalzes mit Ammoniumsulfid, so erhält man einen wasserhaltigen, schwarzen Niederschlag, der sich rasch oxydirt und leicht in Säuren löst.

Uranylsulfid, UO_2S. Ammoniumsulfid fällt Uranylsalze dunkelbraun; der Niederschlag oxydirt sich rasch an der Luft und löst sich leicht in Säuren, wie auch in Ammoniumcarbonat. Erhitzt man ihn, bis alles Ammoniumsulfid verjagt ist, so zerfällt er in Schwefel und das Dioxyd. Eine ähnliche Zersetzung findet auch statt, wenn man bei Luftabschluss stehen lässt, wobei aber das Ammoniumsulfid reducirend wirkt, indem das entstandene schwarze Pulver annähernd die Zusammensetzung U_7O_{10} hat. Bei Luftzutritt dagegen, oder wenn das

[1]) Alibegoff, Ann. Chem. Pharm. 233, 130.



Ammoniumsulfid Thiosulfat enthält, geht Uranylsulfid in Uranroth, $U_6(NH_4)_2SO_9$, über, ein schön blutrothes, amorphes Pulver, welches sich beim Erhitzen mit Kalilauge in die sehr ähnliche Kaliumverbindung, $U_6K_2SO_9$, verwandelt, die auch beim Erhitzen von Uranylsulfid mit Kaliumhydrosulfid entsteht[1]).

Erkennung und Bestimmung des Urans.

(407) Im Vorhergehenden sind schon die meisten charakteristischen Reactionen des Urans beschrieben worden. Die Uranosalze sind grün und gehen sehr leicht durch Oxydation in Uransalze über, welche mit den Alkalien und ihren Carbonaten eine gelbe Fällung geben. Bei der Trennung von anderen Metallen erhält man, wie schon angegeben, das Oxyd mit Eisen zusammen. Um sie zu scheiden, behandelt man die gewaschenen und gefällten Oxyde mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat und filtrirt. In dem mit Salzsäure übersättigten Filtrate erkennt man das Uran durch den braunen Niederschlag, welchen gelbes Blutlaugensalz erzeugt.

Schmilzt man eine Uranverbindung mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr in der Oxydationsflamme, so erhält man eine gelbe Perle, die beim Erkalten grünlich und beim Erhitzen dunkler grün wird.

Die Uranylsalze geben ein eigenthümliches Absorptionsspectrum, welches von Morton und Bolton beschrieben wurde[2]), und das in ein ganz verschiedenes übergeht, wenn man sie mit Salzsäure und Zink reducirt (Zimmermann).

Das Funkenspectrum des Urans, welches von Thalén untersucht wurde, enthält eine grosse Anzahl heller Linien, von denen die folgenden fünf im Grün sehr glänzend sind: 5493, 5481, 5479, 5477, 5474. Drei andere sehr helle Linien liegen nach dem Violett zu und haben die Wellenlängen: 4472, 4362, 4340.

Um Uran quantitativ zu bestimmen, verwandelt man es in Uranylsalz, das man mit Ammoniak fällt und den Niederschlag durch Glühen bei Luftzutritt in das grüne Oxyd überführt. Man kann es auch volumetrisch, wie Eisen, durch eine Lösung von Kaliumpermanganat bestimmen, wobei man zuerst die Uranylverbindung durch Zink und Salzsäure in ein Uranosalz überführt, oder man titrirt die Lösung des Uranylacetats mit phosphorsaurem Natrium.

Das Atomgewicht des Urans bestimmte Péligot durch Analyse des Tetrachlorids, welches nach ihm 37,2 Proc. Chlor enthält, woraus sich die Zahl 238,8 berechnet. Später verwandelte er das Acetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ in das Dioxyd und erhielt den Werth 239,5. Zimmermann fand dagegen nach letzterem Verfahren die Zahl 238,9,

---

[1]) Zimmermann, Ann. Chem. Pharm. 204, 204. — [2]) Bull. soc. chim. 29, 9.

während eine Reihe von Versuchen, bei welchen das Dioxyd in das grüne Oxyd oder letzteres wieder in ersteres verwandelt wurde, übereinstimmend 239,0 ergaben.

Mangan.

Mn = 54,9.

(408) Von den Verbindungen dieses Metalles war der Braunstein (Mangandioxyd) schon früh bekannt, wurde aber lange Zeit mit dem Magneteisen verwechselt; denn nur so ist es zu erklären, dass Plinius angiebt, man wende den Magnet zur Glasbereitung an, indem er die (verunreinigende) Feuchtigkeit ausziehe. Er unterscheidet übrigens verschiedene Arten des Magnetes; eine derselben, welche weiblich ist und das Eisen nicht anzieht: „*magnes qui niger est et feminei sexus, ideoque sine viribus*“ (das Eisen anzuziehen), war wohl Braunstein.

Woher der Name Magnet stammt, ist ungewiss; im Mittelalter wird das Magneteisen mit *magnes* oder *magnesius lapis*, der Braunstein aber mit *magnesia* bezeichnet, wohl aus dem Grunde, dass Plinius schon zwei Geschlechter des Magnetes unterschied. Mit seinem jetzigen Namen erwähnt ihn zuerst Basilius Valentinus in seinem „letzten Testament“: „den Braunstein, daraus man Glass und Eisenfarb macht“; er sowohl wie die nachfolgenden Chemiker hielten ihn für ein Eisenerz, sie erwähnen seine Anwendung beim Glasmachen, und in den lateinischen Schriften des 16. Jahrhunderts wird er mit *lapis manganensis* und ähnlichen Namen bezeichnet.

Erst Pott zeigte 1740 in seiner Schrift: „*examen chymicum magnesia vitrariorum*, *Germanis* Braunstein“, dass er kein Eisen enthält, und stellte mehrere Mangansalze dar, erkannte aber nicht das darin enthaltene eigenthümliche Metall. Im Jahre 1774 erschien Scheele's Schrift über den Braunstein, worin er zeigte, dass dieses Mineral eine starke Anziehung für das Brennbare habe und solches aufnehme, wenn es sich mit Säuren zu farblosen Salzen vereinige, oder nach unseren jetzigen Ansichten, dass es dabei Sauerstoff abgebe; die Auflösungen dagegen, in denen Braunstein, ohne Brennbares aufgenommen zu haben, enthalten sei, seien gefärbt. Er glaubte, die in diesem Minerale enthaltene Erde sei der Kalkerde sehr ähnlich; aber noch in demselben Jahre zeigte Bergman, auf Scheele's Versuche sich stützend, dass der Braunstein sehr wahrscheinlich ein neues Metall enthalte, da er Glasflüsse färbe und aus seiner Lösung durch Blutlaugensalz gefällt werde, was allgemeine Eigenschaften der Metallkalke seien, und es gelang denn auch Gahn, das neue Metall zu isoliren. In Deutschland wurde dasselbe Braunsteinkönig oder Braunsteinmetall genannt; in anderen Sprachen, wo der Braunstein schwarze Magnesia zum Unterschiede von der weissen Magnesia oder Bittererde genannt

wurde, nannte man es Manganes oder Manganesium, welches dann 1808 durch Buttman in Mangan abgekürzt, und von Klaproth in Gebrauch gebracht wurde.

(409) Das Mangan kommt in der Natur hauptsächlich als Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2, vor; ausserdem findet es sich als Braunit, $MnO{<}^{O}_{O}{>}Mn$, Hausmannit, $MnO{<}^{OMn}_{OMn}{>}O$, Psilomelan, $(MnBa)O, MnO_2$, Manganit, $Mn_2O_2(OH)_2$, Manganspath, $MnCO_3$, der auch häufig als isomorpher Bestandtheil im Eisenspath und anderen ähnlichen Carbonaten vorkommt, ferner als Mangankies, MnS_2, und in verschiedenen anderen Mineralien. Die meisten Silicate enthalten Mangan als färbenden Bestandtheil; es kommt daher auch im Boden vor, aus dem es in geringer Menge in Pflanzen und Knochen übergeht.

Die Oxyde des Mangans werden durch Kohle erst bei Weissgluth zum Metall reducirt. Nach der älteren Methode von John[1]) glüht man ein Gemisch von Maganmonoxyd und Oel, zerreibt den kohligen Rückstand wieder mit Oel, glüht und wiederholt dieses Verfahren einige Male. Das so erhaltene innige Gemisch von Oxyd und Kohle wird dann mit Oel zu einem dicken Teige geformt, aus dem man Kugeln knetet, welche man in einen mit Kohle ausgekleideten Tiegel bringt und die Zwischenräume mit gepulverter Holzkohle ausfüllt. Der Tiegel wird erst in einem Windofen eine halbe Stunde zur Rothgluth und dann so heftig erhitzt, dass man gerade das Schmelzen des Tiegels vermeidet. Der erhaltene Regulus enthält etwas Kohlenstoff und Silicium, welches aus der Asche der Holzkohle stammt. Durch Umschmelzen unter Borax in einem mit Holzkohle ausgeschlagenen Tiegel wird es leichter schmelzbar und glänzender und hinterlässt beim Auflösen in Säuren keinen kohligen Rückstand.

Nach Deville[2]) nimmt man reines rothes Manganoxyd, Mn_3O_4, welches man durch Erhitzen von künstlich dargestelltem Dioxyd, MnO_2, erhält, und mischt es mit einer zur vollständigen Reduction ungenügenden Menge von Zuckerkohle. Das Gemisch wird in einem doppelten Kalktiegel zur Weissgluth erhitzt; der erhaltene Regulus ist mit einer krystallinischen, violetten Masse überzogen, welche ein Calciummanganspinell, CaO, Mn_2O_3, zu sein scheint.

Hugo Tamm[3]), welcher eine Reihe von Versuchen angestellt hat, das Metall im Grossen zu gewinnen, schlägt folgendes Verfahren vor. Man stellt sich einen Fluss dar aus 20 Thln. gepulvertem, bleifreiem Flaschenglas und je 7 Thln. gebranntem Kalk und Flussspath und mischt 6 Thle. desselben mit 1 Thl. Kienruss und 11 Thln. gutem

---

[1]) Gehlen's Journ. Chem. Phys. 3, 452. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 46, 182. — [3]) Chem. News 1872, p. 37 u. 111.

Braunstein. Diese Masse wird in Graphittiegeln, welche mit einem Gemisch von 3 Thln. Graphit und 1 Thl. Lehm ausgekleidet sind, im Gebläseofen stark erhitzt; man erhält neben Mangan eine grüne Schlacke, welche grüner Fluss genannt wird und zu weiteren Operationen dient. Man mischt 7 Thle. desselben mit 10 Thln. besten Braunsteins, 1 Thl. Kienruss und etwas Oel, bringt die Masse in die oben beschriebenen Tiegel, bedeckt sie mit einer dicken Holzplatte und lutirt den Deckel mit Lehm auf, wobei man eine kleine Oeffnung lässt, damit die Gase entweichen können. Man erhitzt erst mässig, dann mehrere Stunden lang bis zur Weissgluth und erhält so etwa 4 Thle. rohes Mangan, von der grünen Schlacke bedeckt, welche man zu weiteren Schmelzungen verwenden kann; nur muss man von Zeit zu Zeit etwas von dem weissen Fluss zusetzen.

Moissan[1]) reducirt, zur Darstellung des Mangans, ein Gemenge von reinem Manganoxydul mit Kohle im elektrischen Ofen, unter Anwendung eines Stromes von 60 Volt und 300 Amp.; die Reduction ist in wenigen Minuten vollendet. Wie bei allen diesen Reductionen im elektrischen Ofen, ist zur Verhütung der Bildung von Carbiden ein Ueberschuss an Kohle zu vermeiden.

Brunner[2]) mengt geschmolzenes und pulverisirtes Manganochlorid mit dem gleichen Gewicht an Flussspath, bringt das Gemenge in einen vorher zur Rothgluth erhitzten Thontiegel, fügt Natrium in kleinen Stücken hinzu und bedeckt alsdann den Tiegel. Auf diese Weise soll ein sehr spröder, harter und auf den Bruchflächen stahlglänzender Metallregulus erhalten werden. Brunner bestimmte das specif. Gewicht des erhaltenen Mangans zu 7,23.

Guntz[3]) stellte das Mangan aus dem Amalgam[4]) her, indem er eine concentrirte Manganochloridlösung in Gegenwart von Quecksilber, welches als negativer Pol diente, elektrolysirte und das erhaltene Amalgam im luftverdünnten Raume, zur Verflüchtigung des Quecksilbers, erhitzte. Das rückständige Mangan lässt man im Vacuum oder im Wasserstoffstrome erkalten; dasselbe ist pyrophorisch[5]). In einem Strome von Kohlendioxyd brennt das Mangan lebhaft unter Bildung von Manganoxydul: $2\,Mn + CO = 2\,MnO + C + 46$ Cal.

Glatzel reducirt Manganochlorid mittelst Magnesium in der Art, dass man 1 Thl. $MnCl_2$ mit 2 Thln. KCl schmilzt und in die flüssige Masse nach und nach 0,15 Thle. Magnesium in Stücken einträgt. Diese Reduction erfolgt in jedem Falle glatter und sicherer, als die oben erwähnte, mit metallischem Natrium.

---

[1]) Compt. rend. 116, 340. — [2]) Chem. News 1889, p. 20. — [3]) Bull. de la Soc. de Paris 7, 275. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2857. — [5]) Prelinger (Monatshefte f. Chemie 14, 353) erhielt durch Elektrolyse ein Amalgam entsprechend der Formel Mn_2Hg_5. Dasselbe hinterliess durch Glühen im Wasserstoffstrome reines Mangan, in Form einer grauen, porösen Masse, welche selbst unter starkem Druck keinen Metallglanz zeigte.

Das rohe Mangan, auch Gussmangan genannt, enthält verschiedene Beimischungen; ein Braunstein, der 50,5 Proc. Mangan und 3,5 Proc. Eisen enthielt, gab einen Regulus von folgender Zusammensetzung:

Mangan	96,90
Eisen	1,05
Aluminium	0,10
Calcium	0,05
Phosphor	0,05
Schwefel	0,05
Silicium	0,85
Kohlenstoff	0,95
	100,00

Nach Umschmelzen mit $^1/_8$ seines Gewichtes von Mangancarbonat war seine Zusammensetzung:

Mangan	99,910
Eisen	0,050
Silicium	0,015
Kohlenstoff	0,025
	100,000

Das Mangan hat die Farbe des Gusseisens, ist spröde, hart und hat das specifische Gewicht von etwa 8. Nach Deville hat es einen röthlichen Schein, wie Wismuth; es oxydirt sich leicht an der Luft und muss daher unter Steinöl oder in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. In allen verdünnten Säuren ist es leicht löslich, wird von warmem Wasser unter Wasserstoffentwickelung angegriffen und schmilzt bei ca. 1900°.

Nach Lorenz[1]) ist dasselbe bei einer nur wenig über seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur flüchtig. Lorenz fand das Mangan als einen Bestandtheil des Flugstaubes in einem Hochofen, in welchem Ferromangan dargestellt wurde und constatirte derselbe weiter, dass das Mangan sich sowohl beim Erhitzen im Kohlensäurestrome, als in einem Strome von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff zum Theil verflüchtige.

Legirungen des Mangans.

(410) Kupfermanganlegirungen sind den Legirungen von Kupfer und Zinn sehr ähnlich[2]). Solche, welche 5 bis 8 Proc. Mangan enthalten, sind sehr dehnbar und hämmerbar; bei grösserem Mangangehalt werden sie grau und spröde. Legirungen von Mangan, Kupfer

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 225. — [2]) Valenciennes, Compt. rend. 70, 607.

und Zink sind dem Neusilber sehr ähnlich und als Ersatz desselben vorgeschlagen worden [1]). Man erhält dieselben durch Zusammenschmelzen eines Gemisches der Oxyde mit Kohle.

Oxyde des Mangans.

(411) Mangan bildet folgende Oxyde:

Manganmonoxyd	MnO
Mangansesquioxyd	Mn_2O_3
Mangandioxyd	MnO_2
Mangantrioxyd	MnO_3
Manganperoxyd	Mn_2O_7
Mangantetroxyd	MnO_4

Ausserdem kennt man noch das rothe Manganoxyd, Mn_3O_4, das dem magnetischen Eisenoxyd entspricht und andere, die als Verbindungen des Monoxyds mit dem Dioxyd aufzufassen sind. Das Monoxyd ist eine kräftige und das Sesquioxyd eine schwache Base, während das Dioxyd sich zugleich als schwach säurebildendes und basisches Oxyd erweist. Das Trioxyd verbindet sich mit Wasser zu der höchst unbeständigen Mangansäure, H_2MnO_4, welche der Schwefelsäure entspricht und deren Salze mit den Sulfaten isomorph sind, während das Peroxyd mit Wasser die Permangansäure, $HMnO_4$, bildet, deren Salze isomorph mit den Perchloraten sind. Das Tetroxyd verbindet sich nicht mit Wasser, welches es in Sauerstoff und Mangansäure zerlegt.

Manganoverbindungen.

(412) Manganmonoxid oder Manganoxydul, MnO, erhält man am besten, wenn man gleiche Theile von wasserfreiem Manganochlorid und Natriumcarbonat unter Zusatz von etwas Salmiak zum Schmelzen erhitzt und die Masse mit Wasser auszieht [2]); oder, wenn man eines der höheren Oxyde oder das Carbonat in einem Strome von Wasserstoff glüht. Es ist ein hellgrünes oder grünliches Pulver, das bei Weissgluth ohne Sauerstoffverlust schmilzt und das specifische Gewicht 5,09 hat. Erhitzt man das pulverförmige Oxyd in einer etwas Salzsäure enthaltenden Wasserstoffatmosphäre, so krystallisirt es in durchsichtigen, grünen, diamantglänzenden Octaëdern [3]). Man hat dasselbe, welches isomorph mit Periklas, MgO, ist, auch als Mineral mit anderen Manganerzen in Schweden aufgefunden und Manganosit genannt [4]).

---

[1]) Allen, Chem. News 22, 194. — [2]) Liebig u. Wöhler, Pogg. Ann. 21, 584. — [3]) Deville, Compt. rend. 53, 199. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 130; 12, 1723.

Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, fällt als weisser Niederschlag aus, wenn man ein Alkalihydroxyd zu einer Lösung eines Manganosalzes setzt; es oxydirt sich an der Luft sehr rasch unter Braunfärbung. Man muss es deshalb in einer sauerstofffreien Atmosphäre waschen und bei gelinder Wärme im Wasserstoffstrome trocknen. Das erhaltene Pulver ist manchmal pyrophorisch, und berührt man es mit einer glühenden Kohle, so fängt es am Berührungspunkte zu glühen an, was sich durch die ganze Masse fortpflanzt, indem sich höhere Oxyde bilden. Mit Manganosit zusammen kommt es als blätterige Masse vor, welche man Pyrochroït genannt hat, da sie sich beim Erhitzen wie auch an der Luft schwarz färbt.

Manganochlorid, $MnCl_2$, bildet sich durch directe Vereinigung, des Metalles mit Chlor, sowie wenn man Chlorwasserstoff über erhitztes Manganocarbonat leitet; es ist eine blätterig krystallinische, hell rosenrothe Masse, welche bei Rothgluth zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt und bei Luftzutritt sich zersetzt, indem sich Salzsäure und Oxyde des Mangans bilden.

In Lösung erhält man es durch Auflösen des Carbonats oder irgend eines Manganoxydes in Salzsäure. Am besten nimmt man zu seiner Darstellung die Rückstände, welche bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure resultiren. Dieselben sind durch Eisenchlorid gelb gefärbt und enthalten überschüssige Säure. Man dampft sie ein, verdünnt dann mit Wasser und schlägt etwa ein Viertel der Lösung durch Natriumcarbonat nieder. Der Niederschlag, aus Manganocarbonat und Eisenoxyd bestehend, wird mit heissem Wasser gut ausgewaschen und dann mit dem übrigen Theile der Flüssigkeit gekocht. Hierdurch wird alles Eisen als Oxyd gefällt; um sich zu überzeugen, dass dieses geschehen ist, filtrirt man eine kleine Probe ab und setzt etwas Blutlaugensalz zu, das einen rein weissen Niederschlag erzeugen muss; entsteht blaue Färbung, so ist noch Eisen in der Lösung, welche man dann mit mehr Manganocarbonat kochen muss.

Das Filtrat kann Kupfer, Baryum oder Calcium enthalten; das erstere entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff; sind die zwei letzteren vorhanden, so fällt man, nachdem das Kupfer entfernt ist, mit Ammoniumsulfid, das einen rein röthlichen Niederschlag erzeugen muss. Derselbe wird mit heissem Wasser gewaschen und in Salzsäure aufgelöst. Die concentrirte Lösung scheidet beim Verdampfen zwischen 15 und 20° hellröthliche, monokline Krystalle von $MnCl_2 + 4H_2O$ ab; bei niedrigerer Temperatur erhält man manchmal Krystalle, welche dieselbe Zusammensetzung haben und ebenfalls monoklin sind, aber sich von einer anderen Grundform ableiten und mit gewässertem Ferrochlorid isomorph sind (Marignac). Die Krystalle geben über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Wasser ab (Graham); beim Erhitzen erweichen sie und schmelzen bei 87,5° zu einer klaren Flüssigkeit.

100 Thle. Wasser lösen (Brandes):

bei	10°	31°	62,5°
$MnCl_2 + 4H_2O$	150	269	625

Die Löslichkeit nimmt über 62,5° nicht zu; die concentrirte, schwach rosa gefärbte, etwas syrupartige Lösung siedet bei 106°. Das Salz ist auch in Alkohol mit grüner Farbe löslich; diese Lösung verbrennt beim Anzünden mit rother Flamme.

Manganochlorid bildet Doppelsalze mit den Chloriden der Alkalimetalle [1]).

Manganobromid, $MnBr_2$, entsteht beim Erhitzen des Metalles im Bromdampf als röthliche Masse; löst man das Carbonat in Bromwasserstoff, so erhält man beim Verdampfen das Hydrat $MnBr_2 + 4H_2O$, das mit dem Chlorid isomorph und demselben äusserst ähnlich ist.

Manganojodid, $MnJ_2 + 4H_2O$, krystallisirt in farblosen, zerfliesslichen Nadeln und färbt sich an der Luft braun. Bei vorsichtigem Trocknen kann es wasserfrei erhalten werden als eine weisse, krystallinische Masse, welche bei Luftabschluss geschmolzen werden kann, bei Luftzutritt sich aber unter Abgabe von Joddämpfen oxydirt.

Manganofluorid, MnF_2, erhält man durch Auflösen des Carbonats in Flusssäure und Verdampfen in amethystfarbigen Nädelchen, die in Flusssäure, aber nicht in Wasser löslich sind.

(413) Manganosulfat, $MnSO_4$, stellt man am besten dar, indem man Braunstein mit Schwefelsäure zu einem Teig anrührt und ihn in einem Tiegel zur Rothgluth erhitzt, wobei der grössere Theil des zuerst gebildeten Eisensulfats zerstört wird. Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt und das Filtrat mit etwas Manganocarbonat erhitzt, um die letzten Spuren von Eisen auszufällen. Lässt man eine concentrirte Lösung des Salzes bei einer Temperatur unter 6° verdampfen, so erhält man rosenrothe Krystalle von $MnSO_4 + 7H_2O$, die mit Eisenvitriol isomorph sind; zwischen 7 und 20° bilden sich Krystalle von $MnSO_4 + 5H_2O$, welche die Form des Kupfervitriols haben (Mitscherlich, Regnault), und zwischen 20 und 30° erhält man tetragonale, durchsichtige, röthliche oder auch farblose, grosse Prismen von $MnSO_4 + 4H_2O$, welche das specifische Gewicht 2,092 haben (Kopp); manchmal bilden sich nebenbei krystallinische Krusten des Hydrats $MnSO_4 + 3H_2O$. Wenn man diese Hydrate auf 200° erhitzt oder eine concentrirte wässerige Lösung kocht, so entsteht die Verbindung $MnSO_4 + H_2O$ als ein gelblich-hellrothes Pulver (Graham), welches bei höherer Temperatur farblos und wasserfrei wird, das spe-

[1]) Vergl. Charles E. Saunders, Amer. Chem. Journ. 14, 127.



cifische Gewicht 3,1 hat und erst weit über Rothgluth vollständig unter Zurücklassung von rothem Manganoxyd zersetzt wird.

Die bei 6° gesättigte Lösung enthält 36 Proc. des wasserfreien Salzes und siedet bei 102°. Das Salz mit 4 Mol. Wasser ist in kaltem Wasser weniger löslich als in heissem; erhitzt man aber seine concentrirte Lösung zum Kochen, so scheiden sich krystallinische Krusten ab, welche sich beim Erkalten wieder lösen; dieses eigenthümliche Verhalten beruht natürlich auf der Existenz der verschiedenen Hydrate. Nach Brandes lösen 100 Thle. Wasser:

bei	6°	10°	75°	101°
$MnSO_4 + 4H_2O$ . . .	113	126,5	145	92,7

In absolutem Alkohol ist das Sulfat unlöslich; derselbe entzieht den Hydraten einen Theil ihres Krystallwassers.

Mangansulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle schön krystallisirte Doppelsalze, die mit den entsprechenden der Magnesiumgruppe und des Kupfers isomorph sind.

Manganoaluminiumsulfat oder Manganoalaun, $MnSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$, findet sich als Mineral, das Apjohnit genannt wird, an der Algoabai in Südafrika in faserigen, seideglänzenden, weissen Massen [1]).

Mangandithionat, $MnS_2O_6 + 3 H_2O$, ist deshalb von Interesse, weil man dasselbe zur Darstellung von Dithionsäure benutzt. Man erhält es durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser, welches fein vertheilten Braunstein aufgeschwemmt enthält. Die Lösung enthält stets etwas Mangansulfat, weshalb man Baryt zusetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Mangandithionat bildet leicht lösliche, rhomboëdrische Krystalle.

Manganonitrat, $Mn(NO_3)_2 + 6 H_2O$, krystallisirt schwierig in weissen, zerfliesslichen Nadeln und ist leicht in Alkohol löslich. Beim Erhitzen schmilzt es und siedet bei 129,5°, bei welcher Temperatur sich schwarzes Manganoxyd abscheidet.

(414) Manganophosphate. Diese Salze sind hauptsächlich von Heintz [2]), Debray [3]), Bödecker [4]) und Erlenmeyer [5]) untersucht worden. Das normale Orthophosphat, $Mn_3(PO_4)_2 + 7 H_2O$, ist ein weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag; das einfach saure Salz, $MnHPO_4 + 3 H_2O$, bildet röthliche, rhombische, wenig in Wasser lösliche Krystalle, und das zweifach saure Salz, $MnH_4(PO_4)_2 + 2 H_2O$, krystallisirt in röthlichen, vierseitigen Prismen, die an der Luft zerfliessen und sich in freie Phosphorsäure und das vorhergehende Salz zersetzen.

---

[1]) Phil. Mag. 12, 103. — [2]) Pogg. Ann. 74, 450. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 69, 208. — [4]) Ann. Chim. Phys. [3] 61, 433. — [5]) Liebig's Ann. 190, 191.

Manganoarsenate. Wenn man Arsensäure mit Manganocarbonat sättigt, so entsteht das schwer lösliche, einfach saure Salz $MnHAsO_4$, das sich leicht in Arsensäure löst, indem das zweifach saure Salz $MnH_4(AsO_4)_2$ entsteht, welches in rechtwinkeligen Plättchen krystallisirt.

Manganosilicate kommen sehr häufig als isomorphe Bestandtheile vieler Mineralien vor; einige natürliche Silicate enthalten fast ausschliesslich Mangan, wie Kieselmangan oder Rhodonit, $MnSiO_3$, bildet röthliche oder bräunliche, glasglänzende, trikline Krystalle; ferner Tephroït, Mn_2SiO_4, krystallisirt wahrscheinlich im rhombischen System und kommt in krystallinischen, rosenrothen, bräunlichen oder grauen Massen, gewöhnlich mit Rhodonit zusammen, vor.

Manganocarbonat, $MnCO_3$, bildet einen isomorphen Bestandtheil des Eisenspaths, Braunspaths und findet sich auch fast rein als Manganspath in rosenrothen Krystallen. Diese Mineralien krystallisiren wie Kalkspath in Rhomboëdern, während Manganocalcit, $(MnCaMg)CO_3$, mit Arragonit isomorph ist.

Als weissen, wasserhaltigen Niederschlag erhält man Manganocarbonat, wenn man eine Lösung des Chlorids oder Sulfats mit kohlensaurem Natrium fällt; es färbt sich im feuchten Zustande an der Luft bräunlich, löst sich in etwa 8000 Theilen reinem und reichlicher in kohlensäurehaltigem Wasser [1]).

(415) **Cyanverbindungen des Mangans.** Erwärmt man eine concentrirte Lösung von Manganacetat mit festem Kaliumcyanid, so entsteht ein grüner Niederschlag von $KCN, Mn(CN)_2$, welcher allmälig verschwindet, und an seiner Stelle scheiden sich dunkelblaue Krystalle von Kaliummanganocyanid, $K_8Mn_2(C_3N_3)_4 + 6H_2O$, aus [2]). Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Manganocarbonat mit einer Kaliumcyanidlösung auf 40 bis 50° erhitzt wird [3]). Das Salz krystallisirt in tief blauvioletten, tetragonalen Tafeln, welche an der Luft verwittern. Seine Lösung oxydirt sich an der Luft und es bildet sich Kaliummanganicyanid, $K_6Mn_2(C_3N_3)_4$, welches in dunkelrothen Prismen krystallisirt und auch entsteht, wenn man Manganiphosphat in eine auf 90 bis 95° erhitzte Lösung von Kaliumcyanid einträgt [4]). Mit Kaliumamalgam in wässeriger Lösung zusammengebracht, geht es wieder in das Manganocyanid über. Die Constitution dieser Verbindungen, welche keine Doppelsalze sind, wird bei den entsprechenden Eisenverbindungen erklärt werden.

---

[1]) Ueber Manganborat vergl. W. N. Heartley u. Ramage, Chem. News **66**, 313. — [2]) Eaton u. Fittig, Ann. Chem. Pharm. **145**, 157. — [3]) Decamps, Ann. Chim. Phys. [5] **24**, 178. — [4]) Christensen, Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 167.



Manganiverbindungen.

(416) **Manganomanganioxyd** oder **rothes Manganoxyd**, Mn_3O_4, kommt mit anderen Manganerzen als **Hausmannit** in eisenschwarzen, metallglänzenden Pyramiden des quadratischen Systems besonders schön bei Ilmenau in Thüringen vor; derselbe hat das specifische Gewicht 4,85. Glüht man das Monoxyd bei Luftzutritt oder eines der höheren Oxyde bei Luftabschluss oder an der Luft, so erhält man dieselbe Verbindung als braunrothes Pulver, welches das specifische Gewicht 4,72 hat und sich in Kryställchen von Hausmannit verwandelt, wenn dasselbe in einem sehr schwachen Salzsäurestrome schwach geglüht wird [1]). Dieselben bilden sich auch, wenn man ein Gemisch von Manganosulfat und Kaliumsulfat [2]) oder ein solches von Manganoxyd und Calciumchlorid [3]) zur heftigen Rothgluth erhitzt.

In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer rothen Flüssigkeit, welche ein Gemisch von Manganosulfat und Manganisulfat enthält, weshalb man das rothe Oxyd als eine Verbindung von $MnO + Mn_2O_3$ auffassen kann. Bei anderen Reactionen aber verhält es sich der Mennige oder dem rothen Bleioxyd sehr ähnlich; so giebt es beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Manganosulfat und Mangandioxyd, und kochende Salpetersäure zerlegt es in ähnlicher Weise:

$$Mn_3O_4 + 4HNO_3 = 2Mn(NO_3)_2 + MnO_2.$$

Erhitzt man es mit Salzsäure, so wird Chlor frei und es entsteht Manganochlorid:

$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + 4H_2O + Cl_2.$$

Manganioxyd, Mn_2O_3. Diese auch **Mangansesquioxyd** genannte Verbindung kommt als **Braunit** in dunkelbraunen, halbmetallisch glänzenden, tetragonalen Krystallen oder derben Massen mit anderen Manganerzen zusammen vor und hat das specifische Gewicht 4,75. Künstlich erhält man es, wenn man irgend ein anderes Oxyd des Mangans in Sauerstoff oder auch einem Gemisch desselben mit Stickstoff, welches mehr als 26 Proc. vom ersteren enthält, glüht [4]); es ist ein schwarzes Pulver, welches das specifische Gewicht 4,32 hat.

Manganihydroxyd, $Mn_2O_2(OH)_2$, findet sich als **Manganit** in stahlgrauen oder eisenschwarzen, rhombischen Prismen vom specifischen Gewichte 4,3 mit anderen Manganerzen, gewöhnlich in Begleitung von Kalkspath und Schwerspath, und ist dem echten Braunstein sehr ähnlich, von dem es sich jedoch leicht unterscheiden lässt, da der letztere einen schwarzen, Manganit aber einen braunen Strich giebt, wenn man

[1]) Deville, Compt. rend. 53, 199. — [2]) Debray, ibid. 52, 985. — [3]) Kuhlmann, ibid. 51, 1283. — [4]) Dittmar, Zeitschr. f. Chem. 1864, S. 449.



sie auf einer unglasirten Porcellanplatte reibt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn sich das feuchte Manganohydroxyd an der Luft oxydirt, als dunkelbraunes, stark abfärbendes Pulver. Heisse Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Manganonitrat und Mangandioxyd:

$$Mn_2O_3 + 2\,HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + H_2O.$$

Nach dieser Reaction könnte man es als eine dem Bleisesquioxyd analoge Verbindung auffassen; es verhält sich aber auch in anderen Reactionen als ein schwach basisches Oxyd, dessen Salze, mit wenigen Ausnahmen, sehr unbeständig sind.

(417) Manganichlorid, Mn_2Cl_6, ist nur in wässeriger Lösung bekannt; dieselbe ist eine braune Flüssigkeit, welche sich bildet, wenn man das Oxyd oder Hydroxyd in kalte Salzsäure vorsichtig einträgt.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man das Dioxyd anwendet[1]) (s. Tetrachlorid).

Letztere Annahme ist durch G. Neumann[2]) neuerdings bestätigt worden. Derselbe sättigte concentrirte Salzsäure unter starker Kühlung mit Chlor und Salzsäuregas und trug nach und nach Mangandioxyd ein. Nach Hinzufügen von Chlorammonium schied sich eine violettbraune Krystallmasse aus, welche nach Auswaschen mit Salzsäure, die vorher mit Chlorgas gesättigt wurde, sich als eine Verbindung entsprechend der Zusammensetzung $(NH_4)_2MnCl_5$ erwies. Neumann stellte auch das Kaliumsalz K_2MnCl_5 dar.

Manganifluorid, $Mn_2F_6 + 6\,H_2O$, entsteht beim Auflösen von Manganioxyd oder Dioxyd in Flusssäure und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in rubinrothen oder grösseren, dunkelbraunen Prismen aus, welche sehr unbeständig sind. Setzt man Kaliumfluorid zu seiner Lösung, so scheidet sich Kaliummanganifluorid, $Mn_2F_{10}K_4 + 2\,H_2O$, als hellrother, krystallinischer Niederschlag aus[3]). Nicklès gab ihm die Formel $MnF_4 + 2\,KF$.

Manganisulfat, $Mn_2(SO_4)_3$. Das Oxyd und Hydroxyd lösen sich nur schwierig in Schwefelsäure, das rothe Oxyd dagegen leicht mit purpurrother Farbe. Erhitzt man das fein vertheilte, gefällte Dioxyd mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Sauerstoff und bei 138° erhält man eine grüne Flüssigkeit, aus der sich das Sulfat als dunkelgrünes, nicht krystallinisches Pulver ausscheidet. Um dasselbe zu reinigen, bringt man es auf eine unglasirte Porcellanplatte, welche den grössten Theil der Schwefelsäure aufsaugt, wäscht dann den Rückstand mit reiner Salpetersäure, lässt wieder bei Luftabschluss auf einer Porcellanplatte trocknen und erhitzt schliesslich auf 150°[4]).

---

[1]) Pickering, Journ. Chem. Soc. 35, 654. — [2]) Monatsh. f. Chemie 1894, S. 489. — [3]) Christensen, Journ. prakt. Chem. 35, 57. — [4]) Carius, Ann. Chem. Pharm. 98, 53.



Die Verbindung zersetzt sich bei 160° unter Sauerstoffentwickelung, zerfliesst an der Luft zu einer violetten Lösung, welche bald, namentlich schnell auf Zusatz von Wasser, Manganihydroxyd ausscheidet.

Manganikaliumsulfat oder Manganialaun, $K_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, erhält man auf Zusatz von Kaliumsulfat zu einer schwefelsäurehaltigen Lösung des vorhergehenden Salzes und Eindampfen bis zur Syrupdicke; es krystallisirt in violetten Octaëdern und wird durch Wasser unter Abscheidung von Manganihydroxyd zersetzt.

Manganiammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4 + Mn_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich und wird in analoger Weise erhalten.

Manganiphosphate. Manganioxyd sowie das Dioxyd lösen sich, das letztere unter Entwickelung von Sauerstoff, in einer concentrirten Lösung von Phosphorsäure zu einer tief rothvioletten Flüssigkeit, aus der sich bei einer gewissen Concentration eine violette Masse absetzt, welche in Wasser ohne Zersetzung löslich ist, und aus der Alkalien Manganihydroxyd fällen. Bei längerem Stehen oder Abdampfen setzt sich aus der Lösung ein pfirsichblüthrothes Pulver von Manganimetaphosphat, $Mn_2(PO_3)_6 + 2H_2O$, ab [1]). Trägt man eine Lösung von Manganonitrat in eine erhitzte Lösung von Phosphorsäure ein, so bildet sich eine amethystfarbige Flüssigkeit, aus der sich beim weiteren Erhitzen, unter Entweichen von Oxyden des Stickstoffs, normales Manganiphosphat, $Mn_2(P_2O_4)_2 + 2H_2O$, als grünlichgraues Pulver absetzt. In geschmolzener Orthophosphorsäure löst es sich mit violetter Farbe und beim längeren Erhitzen der Lösung auf 170 bis 190° scheidet sich saures Manganipyrophosphat, $Mn_2H_2(P_2O_7)_2$, als dunkelvioletter Niederschlag aus [2]).

Mangandioxyd und die Manganite.

(418) Mangandioxyd, MnO_2, ist das wichtigste Manganerz und wird von den Mineralogen Braunstein oder Pyrolusit genannt. Der Braunstein findet sich in rhombischen Prismen oder Tafeln, sowie in krystallinischen und derben Massen; er hat eine eisenschwarze oder stahlgraue Farbe, Metallglanz und das specifische Gewicht 4,82. Die Hauptgruben sind bei Ilmenau in Thüringen, bei Giessen, Ilefeld am Harz, am Niederrhein, bei Platten in Böhmen, bei Mährisch-Trübau, sowie in Frankreich, Spanien, Nordamerika u. s. w. Das Mineral ist selten ganz rein, da es mit anderen Manganerzen, wie

[1]) Herrmann, Pogg. Ann. 74, 303. — [2]) Christensen, Journ. prakt. Chem. [2] 28, 1.



Manganit und Psilomelan, $(MnBa)O + 2MnO_2$, zusammen vorkommt. Ausserdem enthält es fast stets Eisenoxyd, Kieselerde, geringe Mengen von Kobalt- und Nickelverbindungen u. s. w.

Reines Mangandioxyd erhält man künstlich durch schwaches Glühen des Nitrats; der Rückstand wird mit Salpetersäure ausgekocht, gewaschen und wieder schwach geglüht (Berthier). Erhitzt man Manganocarbonat auf 260° bei Luftzutritt und behandelt den Rückstand mit sehr verdünnter, kalter Salzsäure, so bleibt reines Dioxyd zurück (Forchhammer, Reissig). Mit Wasser verbunden erhält man es, wenn man ein Mangansalz mit einer alkalischen Lösung eines Hypochlorits oder mit Wasserstoffsuperoxyd fällt oder auch die Manganihydroxyde mit heisser Salpetersäure behandelt.

Nach Gorgeu[1]) ist das so erhaltene Hydroxyd, wenn es durch Waschen vollständig von Salpetersäure befreit ist, in Wasser mit brauner Farbe löslich; die Lösung hat eine saure Reaction und hält sich mehrere Wochen, aber geringe Mengen einer Säure oder eines Alkalis fällen sie augenblicklich.

Nach Volhard bildet sich reines Mangandioxyd nur bei gleichzeitiger Anwesenheit eines stark basischen Oxyds. Zur Darstellung versetzt man die Lösung von Mangansulfat mit Zinkvitriol, säuert mit Salpetersäure an, erwärmt auf ca. 60° und fügt nun nach und nach Kaliumpermanganatlösung unter fortwährendem Erwärmen der Flüssigkeit hinzu. Das Mangan geht quantitativ in Dioxyd über. Volhard gründete auf dies Verhalten eine genaue maassanalytische Bestimmung des Mangans.

Mischt man Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, mit concentrirter Schwefelsäure und setzt dann Wasser zu, so scheidet sich das schwarze Hydroxyd, $Mn_3O_4(OH)_4$, ab (Rammelsberg).

Wie Bleidioxyd zeigt auch das Mangandioxyd zugleich die Eigenschaften einer schwachen Base und eines schwach säurebildenden Oxyds.

Nach W. Spring[2]) kommt dem Mangandioxyd die Formel Mn_2O_4 zu. Derselbe betrachtet das Dioxyd als Manganmanganat, $MnO . MnO_3$. Da, wie oben erwähnt, das Mangandioxyd durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf ein Manganosalz erhalten werden kann, so kann dasselbe nach Spring auch als Manganpermanganat, $Mn_2O_7 . 3MnO$, angesehen werden.

Das wasserhaltige, durch Fällung erlangte Dioxyd wird durch Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich reducirt. Suspendirt man das Dioxyd in Wasser und fügt Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so bildet sich $MnO_2 . 2MnO$ (A. Gorgeu, Bull. de la Soc. chim. Paris [3] 3, 402).

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 66, 155. — [2]) Bull. de la Soc. chim. Paris [3] 3, 4.

Mangantetrachlorid, $MnCl_4$. Wie Nicklès fand, bildet sich beim Schütteln von Mangandioxyd mit salzsäurehaltigem Aether eine grüne Lösung von Mangantetrachlorid, welche auf Zusatz von mehr Aether blau wird, indem derselbe sich damit zu einer eigenthümlichen Verbindung vereinigt[1]). Nach Christensen soll die grüne Verbindung wasserhaltiges und die blaue wasserfreies Mangansesquichlorid sein[2]); Franke dagegen fand, dass in der grünen Lösung, welche man zweckmässiger durch Schütteln von Kaliumpermanganat mit salzsäurehaltigem Aether darstellt, die Verbindung $MnCl_2 . MnCl_4$ enthalten ist, aus welcher man durch Ausziehen mit Aether die tiefblaue Lösung des Tetrachlorids erhält. Sättigt man sie in einer Kältemischung mit Chlorwasserstoff, so scheidet sich Manganiwasserstoffchlorid, H_2MnCl_6, als grüne, ölige Flüssigkeit ab. Dasselbe bildet mit wenig Wasser eine rothe Lösung, die wohl ein Oxychlorid enthält, welches sich aber bald unter Bildung von Manganchlorid und des oben erwähnten schwarzen Hydroxyds zersetzt[3]).

Pickering (Phil. Mag. 33, 284) bezweifelt die Existenz des Mangantetrachlorids.

Mangandisulfat, $Mn(SO_4)_2$, erhält man, aber nur schwierig, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Hydroxyd, leichter, wenn man 1 Thl. Kaliumpermanganat mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1,5 Thln. Wasser zusammenbringt und stehen lässt, bis die zuerst gebildete Permangansäure sich unter Sauerstoffentwickelung zersetzt hat. Die intensiv gelb gefärbte Lösung wird von Wasser vollständig unter Abscheidung des Hydroxyds, $Mn(OH)_4$, gefällt; Kaliumsulfat fällt das basische Salz $MnO(SO_4)$ und Manganosulfat das Doppelsalz $Mn(SO_4)_2 + MnSO_4 + 9 H_2O$, welches hexagonale Tafeln bildet und sich in verdünnter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe löst[4]).

(419) Manganite. Das Dioxyd verbindet sich mit mehreren basischen Oxyden zu Verbindungen, die man als Salze einer manganigen Säure auffassen kann.

Kaliummanganit, $K_2Mn_5O_{11}$, erhält man als gelben Niederschlag, wenn man Kohlendioxyd in eine Lösung von Kaliummanganat, K_2MnO_4, leitet; erhitzt man Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, so bleibt die Verbindung $K_2Mn_2O_5$ als dunkelbraunes Pulver zurück, das von Wasser in Aetzkali und die obige Verbindung zersetzt wird[5]), während bei anhaltendem Erhitzen sich die Verbindung $K_2Mn_7O_{15}$ in mikroskopischen Krystallen bildet[6]).

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] 5, 161. — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 35, 57. — [3]) Ibid. 36, 38. — [4]) Fremy, Compt. rend. 82, 1231. — [5]) Rammelsberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 232. — [6]) Rousseau, Compt. rend. 104, 786.

Natriummanganit, $Na_2Mn_5O_{11}$, erhielt Rousseau durch heftiges Erhitzen von Manganchlorid mit Aetznatron und Natriumnitrat in schwarzen, rhomboëdrischen Blättchen [1]).

Calciummanganit, $CaMn_5O_{11}$, ist ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine Lösung von Mangannitrat in eine überschüssige Lösung von Chlorkalk giesst.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Calciumoxychlorid und Manganchlorid etwas über dunkle Rothgluth erhitzt, während bei höherer Temperatur die Verbindung $CaMn_3O_7$ entsteht, die in schwarzen Nadeln krystallisirt; bei noch stärkerem Erhitzen erhält man braunrothe Krystalle von Ca_2MnO_4 [2]).

Baryummanganit, $BaMn_2O_3$, erhält man durch anhaltendes Erhitzen von Baryumpermanganat in schwarzen, glänzenden Blättchen, während bei Gegenwart von Feuchtigkeit sich die Verbindung $BaMn_7O_{15}$ bildet (Rousseau).

Manganomanganit, Mn_5O_8. Wenn man Kaliumpermanganat in warme, mässig concentrirte Schwefelsäure einträgt, so bildet sich unter Entwickelung von Sauerstoff und Mangantrioxyd eine braune Lösung, aus der beim weiteren Erwärmen wieder Sauerstoff entweicht und sich ein bordeauxrothes, krystallinisches Pulver von $Mn_5(SO_4)_8 + 5H_2SO_4$ abscheidet. Trägt man dasselbe in viel Wasser ein, so zersetzt es sich unter Bildung von Manganomanganit, welches gelbe, metallisch glänzende Krystallblättchen bildet, während bei Anwendung von weniger Wasser man das oben erwähnte schwarze Hydroxyd erhält [3]):

$$2Mn_5(SO_4)_8 + 16H_2O = 2Mn_3O_4(OH)_4 + 4MnSO_4 + 12H_2SO_4.$$

Lösliches Manganomanganit. Auf Zusatz von Natriumthiosulfat zu einer Lösung von Kaliumpermanganat entsteht ein brauner Niederschlag, welcher nach anhaltendem Waschen sich zum Theil in Wasser löst. Beim Eindampfen der braunen Lösung bleibt ein Rückstand von $Mn_7O_{12} + 4H_2O$ [4]).

Der Psilomelan (Hartmanganerz), $(MnBa)Mn_2O_5$, welcher in glänzend eisengrauen, traubenförmigen oder tropfsteinähnlichen Massen häufig mit Braunstein vorkommt, muss ebenfalls als ein Manganit aufgefasst werden. Derselbe enthält gewöhnlich Wasser und manchmal ist das Baryum theilweise oder ganz durch Kalium ersetzt.

Mangandioxyd ist schon früh bei der Darstellung von farblosem Glas benutzt und der Braunstein daher auch Glasmacherseife genannt worden; sein anderer Name, Pyrolusit, bezieht sich ebenfalls auf diese Anwendung (πῦρ, Feuer, und λύω, waschen). Er dient ferner

---

[1]) Compt. rend. 103, 261. — [2]) Rousseau, Compt. rend. 101, 167; 102, 425. — [3]) Franke, Journ. prakt. Chem. [2] 36, 166. — [4]) Spring u. de Boeck, Bull. soc. chim. 48, 170.



zur Darstellung anderer Manganverbindungen und von Sauerstoff; die bei Weitem grösste Menge wird jedoch in der Fabrikation des Chlorkalkes verbraucht.

Da das Mineral nie rein im Handel vorkommt, so ist es natürlich für den Fabrikanten von grosser Wichtigkeit, den Werth desselben schnell und genau bestimmen zu können. Die dazu angewandten Methoden sollen später bei der Bestimmung des Mangans erwähnt werden.

(420) Wiedergewinnung des Mangandioxyds aus den Chlorrückständen. Die bei der Darstellung von Chlor zur Fabrikation von Bleichkalk als Nebenproduct erhaltene Lösung von

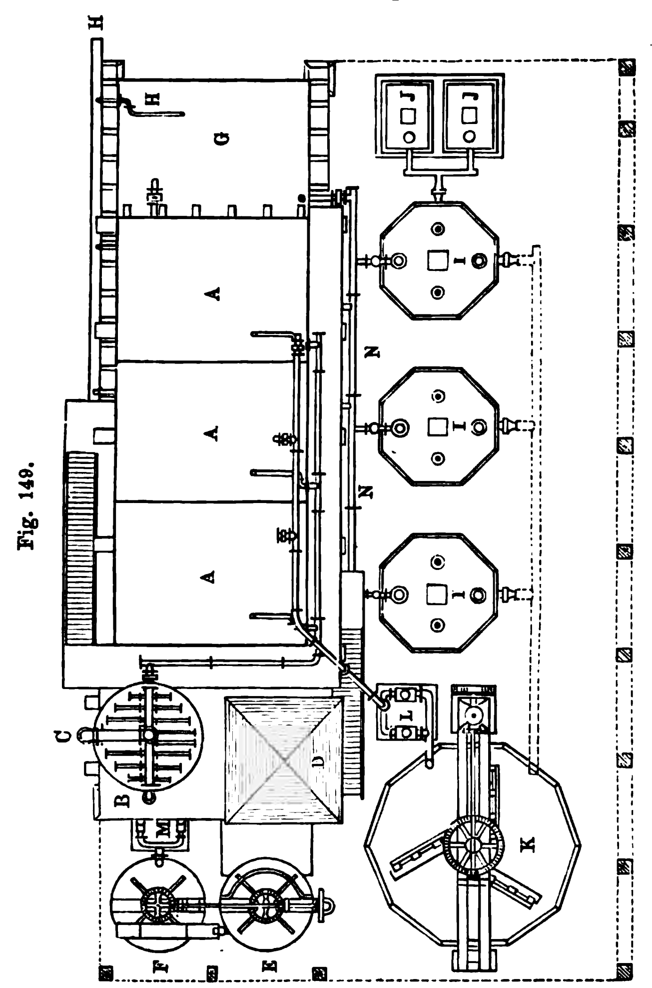
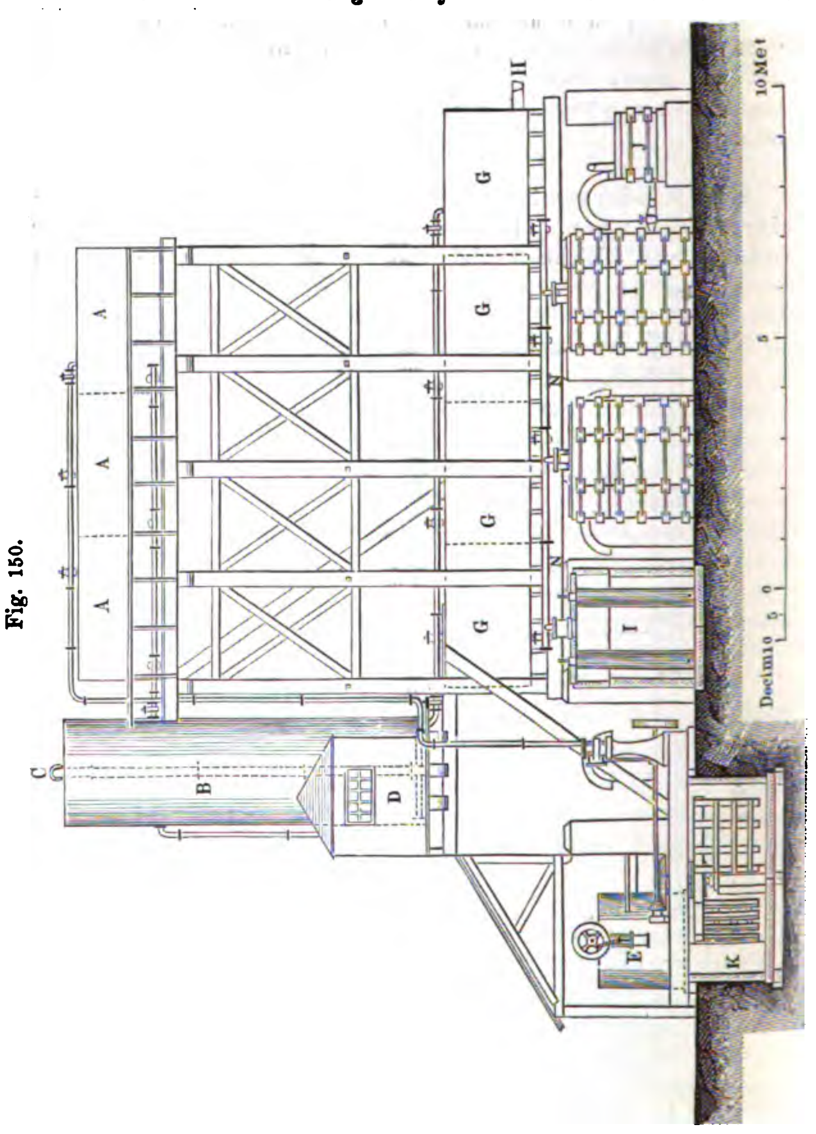


Fig. 149.

unreinem Manganochlorid wurde früher weglaufen gelassen; im Jahre 1856 aber nahm Charles Dunlop ein Patent darauf, die Chlorrückstände wieder auf Mangandioxyd zu verarbeiten. Wie schon

Fig. 150.



erwähnt, hatte Forchhammer schon 1821 die Beobachtung gemacht, dass Manganocarbonat, bei Luftzutritt auf 260° erhitzt, Sauerstoff absorbirt und sich in Mangandioxyd verwandelt. Dunlop machte von dieser Beobachtung Gebrauch; die freie Säure enthaltenden Rückstände

der Chlorretorten wurden mit Kalkstein behandelt, um die freie Säure zu binden und Eisenchlorid als Eisenoxyd niederzuschlagen. Die klare Flüssigkeit wurde dann in Dampfkesseln unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Kalkstein erhitzt, um Mangancarbonat zu bilden; dasselbe wurde gut gewaschen und auf Hürden gebracht in einem Ofen einem heissen Luftstrome während 48 Stunden ausgesetzt, wobei ein schwarzes Pulver, etwa 72 Proc. Dioxyd enthaltend, gewonnen wurde. Diese Regeneration des Braunsteines wurde 1857 von der bekannten Fabrik Charles Tennant & Comp. in Glasgow zur Verarbeitung ihrer Chlorrückstände eingeführt; sie fand indessen, da sie kostspielig ist, keine allgemeine Anwendung; aber 1867 erfand Walter Weldon ein viel einfacheres Verfahren für die Regeneration des Mangandioxyds, welches jetzt allgemein angewendet wird. Er beobachtete, dass feuchtes Manganohydroxyd in Gegenwart von Kalk und Luft sich schon rasch bei 55° zu Dioxyd oxydirt, wahrscheinlich, weil sich ein Calciummanganit bildet, während, wenn kein Kalk vorhanden ist, nur das Sesquioxyd entsteht.

Fig. 149 (s. S. 641) und Fig. 150 zeigen die Einrichtung eines Weldon-Apparates. Die Rückstände aus den Chlorerzeugern *III* und *JJ* laufen in die Cisterne *K*, wo sie mit Kalkstein neutralisirt werden. Die Flüssigkeit wird dann vermittelst der Pumpe *L* in die Klärungsgefässe *AAA* gebracht, wo sich das Eisenoxyd absetzt. Die neutrale, klare Manganochloridlösung wird von da durch Eisenröhren in das Oxydationsgefäss *B* laufen gelassen, in das man durch die Pumpe *M* Kalkmilch bringt, die im Gefässe *E* zubereitet und in *F* aufbewahrt wird; man erhitzt dann das Gemisch mit Dampf, bis es die erforderliche Temperatur erreicht hat, und bläst nun durch die Röhre *C* einen kräftigen Luftstrom durch, bis die Oxydation vollendet ist. Der so erhaltene Schlamm wird in den Cisternen *GGG* absetzen gelassen; man lässt dann die Lösung des Calciumchlorids ablaufen und bringt das rückständige Dioxyd durch die Röhren *N* wieder in die Chlorerzeuger *III*; *D* ist ein kleines Laboratorium, um die verschiedenen Producte an Ort und Stelle zu analysiren, und *JJ* sind zwei kleine Entwickelungsgefässe, in welchen Chlor aus natürlichem Braunstein erzeugt wird, um den beim Weldon'schen Verfahren unvermeidlichen Manganverlust zu decken.

Mangantrioxyd und Mangansäure.

(421) Glauber erwähnt bereits in seiner Schrift „Teutschlands Wohlfahrth, 1659", dass beim Schmelzen von Braunstein mit fixem Salpeter (Aetzkali) eine Masse entstehe, welche eine purpurfarbene Lösung gebe, die dann blau, roth und grün werde, und in der 1705 erschienenen, anonymen alchemistischen Schrift „Schlüssel zu dem geheimen Cabinet der Schatzkammer der Natur" wird erwähnt, dass

das Product der Schmelzung von Salpeter mit Braunstein eine Solution giebt, welche die Farben verändert, „ist grasgrün, wird himmelblau, violenfarben und rosenroth“. Die hier beobachtete Reihe von Farbenänderungen ist folglich gerade die umgekehrte der von Glauber beschriebenen. Als neue Beobachtung beschrieb diese Erscheinung Pott 1740, und Scheele, welcher eine Erklärung dafür zu geben suchte, gab dem Körper den Namen „mineralisches Chamäleon“, womit übrigens schon vorher solche unorganische Substanzen bezeichnet wurden, welche Farbenwechsel zeigen. Das „mineralische Chamäleon“ wurde dann von mehreren Chemikern weiter untersucht; aber erst 1817 führten die Untersuchungen von Chevillot und Edwards[1]) zu einigermaassen richtigen Ansichten. Sie erkannten, dass bei Anwendung von viel Alkali die grüne Verbindung entsteht und dass man die rothe Verbindung erhält, wenn man viel Braunstein mit Kali zusammenschmilzt. Die letztere stellten sie in Krystallen dar. Ferner zeigten sie, dass bei ihrer Bildung eine Absorption von Sauerstoff statthat, und nahmen danach an, dass sich die Kalisalze einer Mangansäure bildeten, von welchen das grüne mehr Base enthalte, als das rothe. Forchhammer[2]) unterschied dann 1820 in dem grünen und rothen Salze zwei verschiedene Säuren, deren richtige Zusammensetzung Mitscherlich ermittelte[3]), worauf es Franke gelang, das der Mangansäure entsprechende Oxyd darzustellen[4]).

Mangantrioxyd, MnO_3. Wenn man die weiter unten erwähnte Lösung von Manganpersulfat (s. §. 422) auf 30° erwärmt und Wasser zusetzt, so zerfällt das zuerst gebildete Manganperoxyd, Mn_2O_7, in Sauerstoff und Mangantrioxyd, welches man besser darstellt, indem man die Persulfatlösung auf wasserfreie Soda tropfen lässt:

$$(MnO_3)_2SO_4 + Na_2CO_3 = 2\,MnO_3 + Na_2SO_4 + CO_2 + O.$$

Mangantrioxyd entweicht als violettes Gas, das in einer Kältemischung sich zu einer amorphen Masse verdichtet, welche in dünner Schicht tief roth und in dicker fast schwarz erscheint. Es riecht eigenthümlich, verdampft gegen 50°, zerfällt aber dabei zum Theil in Sauerstoff und krystallinisches Mangandioxyd, was beim stärkeren Erhitzen vollständig stattfindet.

Mangansäure, H_2MnO_4, wird durch Einleiten von Mangantrioxyd in Wasser erhalten. Die hellrothe Lösung ist sehr unbeständig und geht unter Abscheidung von Mangandioxyd und Sauerstoffentwickelung in eine tief dunkelrothe Flüssigkeit über, welche nach Franke wahrscheinlich Dimangansäure, $H_2Mn_2O_7$, enthält.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [2] 4, 287. — [2]) Ann. Phil. 16, 130; 17, 150. — [3]) Pogg. Ann. 25, 287. — [4]) Journ. prakt. Chem. [2] 36, 31.



Die **Manganate** haben eine grüne Farbe und sind in Lösung nur beständig in Gegenwart von freiem Alkali; setzt man eine Säure hinzu, so geht die Farbe augenblicklich in Violett über, indem sich Permangansäure bildet:

$$3H_2MnO_4 = 2HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O.$$

Leitet man Kohlendioxyd in die Lösung eines Manganats oder setzt viel Wasser zu, so geht die grüne Farbe ebenfalls durch Blau in Violett über, indem sich ein Permanganat bildet. Umgekehrt werden die Permanganate, wenn man sie mit einer concentrirten Aetzkalilösung kocht, unter Sauerstoffentwickelung in Manganate verwandelt:

$$2KOH + 2KMnO_4 = 2K_2MnO_4 + O + H_2O.$$

Dieselbe Veränderung findet statt, wenn man zu der alkalischen Lösung einen reducirenden Körper fügt, wie Alkohol, Natriumthiosulfat u. s. w., von welchem man natürlich nur so viel anwenden darf, dass das Permanganat, aber nicht das Manganat, reducirt wird. Die purpurrothe, alkalische Lösung des Permanganats färbt sich auch beim Stehen an der Luft erst blau und dann grün, indem organische Stäubchen hineinfallen. Diese Reactionen erklären die Farbenveränderungen des mineralischen Chamäleons.

Kaliummanganat, K_2MnO_4, bildet sich, wenn man Mangandioxyd mit Aetzkali zusammenschmilzt; geschieht dieses bei Luftabschluss, so findet folgende Reaction statt:

$$3MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_4 + Mn_2O_3 + H_2O.$$

Chevillot und Edwards fanden zwar, dass, wenn man in einer Stickstoffatmosphäre schmilzt, kein Manganat entsteht; nach Elliot und Storer [1]) beruht dieses darauf, dass das letztere den Stickstoff zu salpetriger Säure oxydirt. Bei Luftzutritt oder wenn man Salpeter oder chlorsaures Kalium zusetzt, erhält man eine reichlichere Ausbeute. Die tief grüne Masse löst sich in wenig Wasser und bildet eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim Verdampfen im luftverdünnten Raume das Salz in kleinen, mit Kaliumsulfat isomorphen Krystallen ausscheidet. Kocht man eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat mit concentrirter Kalilösung, so lange sich Sauerstoff entwickelt, so scheidet sich beim Erkalten ein krystallinisches Pulver von Manganat aus; löst man es in verdünnter Kalilauge und lässt unter der Glocke der Luftpumpe verdampfen, so erhält man es in wohl ausgebildeten Krystallen, die beinahe schwarz und metallglänzend sind und an der Luft grün anlaufen [2]).

Natriummanganat, Na_2MnO_4, bildet sich [3]), wenn man ein Gemisch gleicher Theile von Mangandioxyd und Natronsalpeter während

[1]) Proceed. of the Americ. Acad. of Arts and Sciences 5, 192. — [2]) Aschoff, Pogg. Ann. 111, 217. — [3]) Gentle, Journ. prakt. Chem. 82, 58.



16 Stunden heftig glüht. Man erschöpft die Masse mit wenig Wasser und kühlt die Lösung ab, wodurch sich das Salz in wenig gefärbten, dem Glaubersalz ähnlichen Krystallen von der Formel $Na_2MnO_4 + 10H_2O$ ausscheidet. Es löst sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung mit grüner Farbe.

Baryummanganat, $BaMnO_4$, entsteht beim Glühen von Mangandioxyd mit Baryt, Baryumcarbonat oder Nitrat oder beim Erwärmen von Baryumpermanganat mit Barytwasser. Es ist ein smaragdgrünes, aus vierseitigen Prismen oder sechseckigen Plättchen bestehendes Pulver, welches das specif. Gew. 4,85 hat, in Wasser unlöslich ist und von Säuren leicht zersetzt wird.

Man hat dieses Salz an der Stelle des giftigen Schweinfurter Grüns vorgeschlagen [1]).

Manganperoxyd und Permangansäure.

(422) Manganperoxyd, Mn_2O_7. Diese Verbindung, welche gewöhnlich Manganheptoxyd, oder auch Permangansäureanhydrid genannt wird, wurde schon von Chevillot beobachtet und dann von Thénard [2]), Aschoff [3]) und Terreil [4]) näher untersucht. Um sie darzustellen, trägt man in gut abgekühlte, höchst concentrirte Schwefelsäure allmälig reines, chlorfreies Kaliumpermanganat ein. Das Salz löst sich mit olivengrüner Farbe und beim weiteren Zusatze des Permanganats scheidet sich Manganperoxyd als dunkel rothbraune, grün metallisch glänzende Flüssigkeit ab, welche Glas nicht benetzt. Gegenwart von Feuchtigkeit begünstigt die Abscheidung; kühlt man die grüne Lösung stark ab und setzt Wasser sehr vorsichtig zu, so wird sie, indem das Peroxyd ausfällt, fast farblos. Hieraus und aus dem schon früher Erwähnten geht hervor, dass die grüne Lösung Manganpersulfat, $(MnO_3)_2SO_4$, enthält [5]), das von Wasser zersetzt wird:

$$(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = Mn_2O_7 + H_2SO_4.$$

Manganperoxyd erstarrt noch nicht bei —20° und ist höchst unbeständig; an der Luft entwickelt es fortwährend Bläschen von Sauerstoff, die etwas vom Heptoxyd mitreissen und daher violette Nebel bilden. Es zieht rasch Wasser an; in Wasser löst es sich mit tief violetter Farbe unter Wärmeentwickelung, die so heftig werden kann, dass die gebildete Permangansäure theilweise Zersetzung erleidet; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit olivengrüner Farbe; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Feuererscheinung und heftiger Explosion. Dasselbe findet statt, wenn das Oxyd mit organischen Körpern, wie Papier, in Berührung

---

1) Schad, Deutsche Industriezeitung 1865, S. 118. Rosenstiehl, Dingl. polytechn. Journ. 177, 409. — 2) Compt. rend. 42, 389. — 3) Pogg. Ann. 111, 217. — 4) Bull. Soc. chim. 1862, p. 40. — 5) Franke, Journ. prakt. Chem. [2] 36, 31 u. 166.



kommt, oder wenn man einen Tropfen in ein Gefäss fallen lässt, das Alkoholdampf, Aetherdampf oder Schwefelwasserstoff enthält.

Permangansäure erhält man in wässeriger Lösung, wenn man das Baryumsalz durch die erforderliche Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt; man erhält so eine tiefrothe Flüssigkeit, welche einen blauen Reflex zeigt und einen süsslich herben, metallischen Geschmack hat. Sie zersetzt sich, dem Lichte ausgesetzt oder beim Erwärmen sehr rasch, beim Kochen unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von wasserhaltigem Dioxyd, wirkt sehr stark oxydirend und zersetzt Ammoniak:

$$6\,HMnO_4 + 8\,NH_3 = 3\,Mn_2O_3(OH)_2 + 4\,N_2 + 12\,H_2O.$$

Permangansäure entsteht auch, wenn man Mangannitrat oder ein anderes Manganosalz, mit Ausnahme der Haloidverbindungen, mit Salpetersäure und Bleidioxyd erwärmt, wobei man letztere im Ueberschusse anwenden muss, indem sonst die gebildete Permangansäure auf das noch vorhandene Manganosalz unter Bildung von Mangandioxyd einwirkt.

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, wird im Grossen dargestellt, worüber weiter unten Näheres angegeben wird. Im Kleinen gewinnt man es vortheilhaft nach der von Gregory angegebenen Methode und setzt zu einer Lösung von 10 Thln. Aetzkali in möglichst wenig Wasser ein Gemisch von 7 Thln. Kaliumchlorat und 8 Thln. Mangandioxyd, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand zur dunklen Rothgluth, bis das Kaliumchlorat vollständig zersetzt ist. Die dunkelgrüne Masse wird mit kochendem Wasser ausgezogen und die Lösung absetzen gelassen ($3\,K_2MnO_4 + 3\,H_2O = 2\,KMnO_4 + MnO_2.H_2O + 4\,KOH$) oder durch Asbest oder Schiessbaumwolle filtrirt. Die klare Lösung setzt beim Stehen lange Prismen ab.

Kaliumpermanganat ist isomorph mit Kaliumperchlorat, mit dem es in allen Verhältnissen zusammen krystallisirt. Seine beinahe schwarzen Krystalle haben, wenn frisch bereitet, einen metallisch-grünen Flächenschimmer, der an der Luft, ohne dass das Salz sich sonst verändert, in Stahlblau übergeht; sie haben das spec. Gew. 2,7 und geben ein carmoisinrothes Pulver. Das Salz löst sich in 15 bis 16 Thln. kalten Wassers (Mitscherlich) zu einer tief purpurfarbigen Flüssigkeit.

Erhitzt man es auf ungefähr 240°, so zerfällt es nach folgender Gleichung:

$$2\,KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2.$$

Beim stärkeren Erhitzen aber entsteht, wie schon erwähnt, Kaliummanganit.

Mit Schwefel oder Phosphor bildet es Gemische, welche durch Schlag oder Erhitzen heftig explodiren, und sein Gemenge mit Holzkohle brennt wie Zunder.

Leitet man Wasserstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, so wird es

unter Bildung von Sesquioxyd reducirt. Dasselbe Oxyd entsteht neben Kohlendioxyd und wenig freiem Sauerstoff, wenn man Kaliumpermanganat zu einer Lösung von Oxalsäure setzt; auch andere reducirende Körper, wie Eisenvitriol und Manganochlorid, werden unter Entwickelung von etwas Sauerstoff reducirt [1]). Bei Gegenwart von Schwefelsäure oxydirt das Kaliumpermanganat die Oxalsäure quantitativ zu Kohlendioxyd. Eine ähnliche Reaction vollzieht sich zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat. Unter denselben Verhältnissen werden auch Eisenoxydulsalze durch Permanganat quantitativ in Eisenoxydsalze übergeführt:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4$$
$$= 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O.$$

Diese Reaction liegt der Marguerite'schen Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens zu Grunde.

Natriumpermanganat, $NaMnO_4$, wird auf ähnliche Weise wie das Kaliumsalz erhalten, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es zerfliesslich ist und deshalb schwierig krystallisirt.

Ammoniumpermanganat, NH_4MnO_4, erhält man durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Ammoniumsulfat; es ist mit dem Kaliumsalz isomorph und zersetzt sich sehr leicht beim Erhitzen.

Calciumpermanganat, $Ca(MnO_4)$, wird aus dem Silbersalze durch Zersetzung mit Calciumchlorid gewonnen und bildet eine krystallinische, zerfliessliche Masse. Man benutzt seine Lösung als Gurgel- und Mundwasser, da es weniger unangenehm als das Kaliumsalz schmeckt.

Baryumpermanganat, $Ba(MnO_4)_2$, bildet harte, beinahe schwarze, rhombische Prismen und ist in Wasser löslich. Man erhält es durch Zersetzung von in Wasser aufgeschwemmtem Baryummanganat durch Kohlendioxyd oder Einwirkung von Baryumchlorid auf Silberpermanganat, sowie auch, indem man eine kalte concentrirte Lösung des Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt und die Lösung allmälig mit Baryumhydroxyd sättigt.

Zinkpermanganat, $Zn(MnO_4)_2$, erhält man durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Zinkvitriol und bildet grün schillernde, braune, zerfliessliche Krystalle; es wird als äusserliches Mittel in der Medicin benutzt.

Silberpermanganat, $AgMnO_4$, scheidet sich in grossen, regelmässigen Krystallen ab, wenn man eine warme Lösung von Kaliumpermanganat und Silbernitrat erkalten lässt. Es löst sich bei 15° in 190 Thln. Wasser und reichlicher bei höherer Temperatur; seine Lösung zersetzt sich beim Kochen.

---

[1]) F. Jones, Journ. Chem. Soc. 1878, p. 95.



Fügt man Silbernitrat zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Kaliumpermanganat, so erhält man einen violettschwarzen Niederschlag von $AgMnO_4 + 2NH_3$, der sich beim Erhitzen unter Detonation zersetzt [1]).

Manganperoxychlorid, MnO_3Cl. Das Chlorid der Permangansäure, welches dem oben erwähnten Persulfat entspricht, wurde zuerst von Dumas [2]) dargestellt, welcher die Verbindung nicht analysirte, sie aber wegen ihrer Zersetzungsproducte für Manganheptachlorid, $MnCl_7$, hielt. Man erhält das Chlorid, wenn man zu einer Mischung von Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure allmälig geschmolzenes Kochsalz setzt, wobei sich ein gelbes Gas entwickelt, welches sich in einer Kältemischung zu einer grünlichbraunen Flüssigkeit condensirt. An der Luft bildet das Gas purpurrothe Nebel; es riecht eigenthümlich, den Oxyden des Chlors ähnlich, und wirkt äusserst heftig auf die Athmungsorgane, so dass man durch seine Bildung die geringste Menge von Chlorverbindungen in Kaliumpermanganat nachweisen kann [3]). Beim Erhitzen explodirt es heftig; Wasser zersetzt es, wie es scheint, zunächst in Permangansäure und Salzsäure, welche aber weiter auf einander wirken unter Bildung von freiem Chlor und Mangandioxyd.

Manganperoxyfluorid, MnO_3F, erhielt Wöhler durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Kaliumpermanganat und Flussspath. Es ist ein tief grünlichgelbes Gas, das an der Luft prächtig purpurrothe Nebel bildet [4]).

(423) Das Kaliumpermanganat ist schon seit längerer Zeit im Laboratorium als kräftiges Oxydationsmittel im Gebrauch und wurde zuerst von Marguerite [5]) in der Maassanalyse angewandt. Hofmann wies zuerst 1859 darauf hin, dass dieses Salz sowie andere Permanganate und Manganate ausgezeichnete Desinfectionsmittel sind, und ihre Anwendung ist so allgemein geworden, dass diese Verbindungen, welche noch vor wenigen Jahren nur im Laboratorium zu finden waren, jetzt fabrikmässig dargestellt werden; besondere Verdienste um ihre Gewinnung im Grossen hat sich H. B. Condy in London erworben.

Während man im Laboratorium das leicht rein zu erhaltende und schön krystallisirte Kaliumpermanganat vorzieht, welches auch äusserlich und innerlich in der Medicin Verwendung findet, wendet man als Desinfectionsmittel das mehr oder weniger reine Manganat oder Permanganat des Natriums an. Man erhält dieselben, indem man das aus 1500 kg calcinirter Soda gewonnene Aetznatron mit 350 kg fein vertheiltem Braunstein in flachen Gefässen während 48 Stunden zur dunkeln Rothgluth erhitzt. Das Product wird mit Wasser ausgekocht

[1]) Klobb, Bull. Soc. chim. 48, 240. — [2]) Ann. Chim. Phys. [2] 36, 81. — [3]) Aschoff, Pogg. Ann. 111, 217. — [4]) Pogg. Ann. 9, 619. — [5]) Ann. Chim. Phys. [3] 18, 244.

und die Lösung auf die gewünschte Stärke concentrirt oder zur Trockne eingedampft. Will man das Manganat vollständig in Permanganat verwandeln, so neutralisirt man mit Schwefelsäure und concentrirt die Lösung, bis sich Glaubersalz ausscheidet, das man ausschöpft, und dann die Flüssigkeit weiter eindampft [1]).

Von anderen Vorschriften, welche zur Gewinnung von Manganaten und Permanganaten im Grossen veröffentlicht worden sind, mögen hier die folgenden erwähnt werden [2]).

500 Thle. Kalilauge vom specif. Gew. 1,42 werden mit 105 Thln. Kaliumchlorat und 182 Thln. fein vertheiltem Braunstein eingedampft, das Gemisch zum ruhigen Fliessen erhitzt und die erkaltete Masse dann in kleineren Kesseln geglüht.

Eine Lösung von 12 Thln. Aetznatron wird mit 12 Thln. Kaliumchlorat und 18 Thln. Braunstein zusammengeschmolzen und dann zur Rothgluth erhitzt.

10 Thle. Aetznatron und 1 Thl. Kalisalpeter werden zusammengeschmolzen und in die ruhig fliessende Masse 6 Thle. Braunsteinpulver eingetragen; die geschmolzene Masse wird ausgeschöpft, wenn sie sich fast vollständig mit tiefgrüner Farbe in Wasser löst.

Zur Darstellung von reinem Kaliumpermanganat wendet man natürlich bloss kalihaltige Materialien an und zersetzt das aus der Schmelze erhaltene Manganat, entweder indem man durch seine Lösung Kohlendioxyd leitet ($2 K_2MnO_4 + CO_2 = K_2CO_3 + 2 KMnO_4$) oder mit Schwefelsäure beinahe neutralisirt. Man erhält so ein Gemisch von Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat, welche man durch Krystallisation leicht trennen kann.

Tessié du Motay und Maréchal [3]) stellen die Manganate des Natriums oder Kaliums auf die Weise dar, dass sie regenerirtes Mangandioxyd mit Natronsalpeter zusammenschmelzen und durch die Schmelze bei 400° einen Luftstrom leiten. Um aus dem Producte Permanganat zu erhalten, wird die Lösung mit Magnesiumchlorid versetzt:

$$3 Na_2MnO_4 + 2 MgCl_2 + 3 H_2O$$
$$= 2 NaMnO_4 + 4 NaCl + 2 Mg(OH)_2 + MnO(OH)_2.$$

Mangantetroxyd, MnO_4. Wenn man Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst, so zersetzt es sich unter Feuererscheinung (Wöhler); bei weniger heftiger Einwirkung aber entwickelt sich ein Gas, das früher für Ozon gehalten wurde, bis Franke zeigte, dass es Mangantetroxyd ist. Man erhält dasselbe am besten, wenn man feuchte Luft oder besser mit Wasserdampf gesättigtes Kohlendioxyd über die Lösung des Manganpersulfats streichen lässt, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$(MnO_3)_2SO_4 + H_2O = MnO_4 + MnO_3 + H_2SO_4.$$

---

[1]) Hofmann's Report 1862, p. 109. — [2]) Desclabissac, Dingl. polyt. Journ. 201, 58. — [3]) Wagner's Jahresber. 1867, S. 652.



Man leitet das dunkelblaue, wie Ozon riechende Gas durch zwei U-Röhren; in der ersten verdichtet sich etwa mitgerissenes Mangantrioxyd, und in der zweiten, welche ausgeglühte Chamottestücke enthält, um Wasser aufzusaugen, verdichtet sich auf diesen Mangantetroxyd als blauviolette, amorphe Masse, welche leichter flüchtig als das Trioxyd ist und von Wasser nur langsam zersetzt wird, so dass man das Gas über Wasser auffangen kann. Erst nach längerem Schütteln damit zerfällt es in Sauerstoff und Mangansäure [1]).

Mangan und Schwefel.

(424) Manganmonosulfid, MnS, findet sich als Manganglanz in stahlgrauen, krystallinischen Massen oder in Würfeln und Octaëdern, welche das spec. Gew. 4,04 haben, in den Goldminen Siebenbürgens, sowie bei Freiberg und in Mexico. Künstlich erhält man es als dunkelgrünes Pulver, welches bei höherer Temperatur schmilzt und zu einer stahlgrauen, krystallinischen Masse erstarrt, wenn man das Monoxyd, Carbonat oder Sulfat in einem Strome von Schwefelwasserstoff glüht (Arfvedson).

Ammoniumsulfid und die anderen Monosulfide der Alkalimetalle fällen aus Lösungen der Manganosalze blassrothes, wasserhaltiges Mangansulfid, das sehr leicht in verdünnten Säuren löslich ist und an der Luft sich rasch unter Braunfärbung oxydirt. Lässt man es mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumsulfid in Berührung oder erhitzt es damit, so verwandelt es sich in ein grünes Pulver von $3\,MnS + H_2O$ [2]). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn Mangan durch Ammoniumsulfid bei Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumoxalat aus heisser Lösung gefällt wird (Classen). Meineke erhielt stets grünes Sulfür durch Fällung eines Mangansalzes mit Ammoniumsulfid in der Siedehitze bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Ammoniak. Antony und Domini (Gazz. chim. ital. 23, 560) beobachteten das Auftreten eines röthlich gefärbten Sulfürs beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung von Ammoniummanganchlorür in einen mit Stickstoffgas gefüllten Kolben. Wird das Sulfür in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre durch Filtration getrennt, zwischen Filtrirpapier gepresst, in einem Strome von Kohlendioxyd getrocknet und dann mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, so resultirt ein röthliches Pulver, welches aus mikroskopischen Krystallen besteht. Dasselbe soll die Zusammensetzung MnS besitzen.

Mangansulfid verbindet sich mit den Sulfiden der Alkalimetalle [3]); das Kaliumsalz, $K_2S + 3\,MnS$, bildet sich, wenn man das wasserfreie Sulfat mit 3 Thln. Kaliumcarbonat, $^1/_5$ Thl. Kienruss und überschüssigem

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 36, 166. — [2]) Muck, Zeitschr. analyt. Chem. 5, 580; 6, 6. — [3]) Völker, Ann. Chem. Pharm. 59, 35.



Schwefel allmälig zur Rothgluth erhitzt. Behandelt man die geschmolzene Masse mit kaltem, luftfreiem Wasser, so bleibt eine dunkelrothe, krystallinische Masse zurück, welche sich wie Glimmer in dünne, durchsichtige Blättchen spalten lässt. Im trockenen Zustande ist die Verbindung haltbar, im feuchten oxydirt sie sich und wird schwarz und undurchsichtig; erhitzt man sie mit Salpeter, so findet eine heftige Explosion statt.

Mangandisulfid, MnS_2, findet sich als Hauerit, welcher regelmässige, fast metallisch glänzende, braune Krystalle bildet und bei Kalinka in Ungarn, zusammen mit Schwefel und Gyps, vorkommt.

Erkennung und Bestimmung des Mangans.

(425) Das Mangan ist charakterisirt durch sein fleischrothes, leicht in Säuren lösliches Sulfid. Kommt es mit anderen Metallverbindungen vor, so erhält man es bei der Analyse gemischt mit den Sulfiden der Metalle dieser Gruppe und anderer, welche durch Ammoniumsulfid gefällt werden. Behandelt man den Niederschlag mit sehr verdünnter, kalter Salzsäure, so bleiben die etwa vorhandenen Sulfide des Kobalts und Nickels zurück. Die Lösung wird mit Kaliumchlorat erhitzt, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, und mit einem Ueberschuss von reiner Natronlauge versetzt, wodurch Eisen, Mangan und Uran gefällt werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Salmiak und Ammoniak versetzt, wodurch alle anderen Metalle, mit Ausnahme das Mangans, gefällt werden. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand erhitzt, bis alle Ammoniumsalze verflüchtigt sind. Die zurückbleibende Masse kann dann in verschiedener Weise auf Mangan geprüft werden.

Am einfachsten geschieht dies, indem man sie mit Soda und Salpeter zusammenschmilzt, wodurch dunkelgrünes Kaliummanganat entsteht, dessen Farbe beim Erstarren blaugrün wird; in Wasser löst sie sich mit grüner Farbe, welche auf Zusatz von etwas Salpetersäure in Roth übergeht.

Andere charakteristische Reactionen der Manganosalze sind die folgenden. Kali und Natron fällen weisses Hydroxyd, das sich an der Luft rasch bräunt; Ammoniak erzeugt in Gegenwart von Salmiak keine Fällung; die Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und scheidet braunes Manganihydroxyd aus. Schmilzt man eine Manganverbindung mit Borax an einem Platindrahte in der äusseren Löthrohrflamme zusammen, so erhält man eine amethystfarbene Perle, welche in der inneren Flamme farblos wird.

Die nichtleuchtende Gasflamme wird von Manganochlorid grün gefärbt und giebt ein Spectrum, welches drei nahe zusammen im Gelb und Grün liegende Linien enthält mit den Wellenlängen:

$$\alpha = 5587, \quad \beta = 5392, \quad \gamma = 5195.$$

Das Funkenspectrum des Mangans enthält eine grosse Anzahl heller Linien, von welchen die folgenden die hervorragendsten sind (Lecoq de Boisbaudran[1]):

Orange	Grün	Blau	Indigo
6020,7	4822,8	4764,7	4234,8
6015,6	4782,6	4761,5	4227,0
6012,5		4753,4	

Das Absorptionsspectrum der Uebermangansäure und ihres Kaliumsalzes zeigt in sehr verdünnter Lösung fünf deutliche Absorptionsstreifen, welche im Spectrum ziemlich gleichmässig vertheilt sind. Eine mehr concentrirte Lösung zeigt kräftige Absorption des gelben und grüngelben Lichtes; ähnlich verhält sich eine Lösung von Manganiphosphat und anderen Manganisalzen, bei denen jedoch auch beim Verdünnen keine Streifen sich zeigen.

Um Mangan quantitativ zu bestimmen, fällt man es als Carbonat oder Sulfid, manchmal auch als Hydroxyd oder Peroxyd, und führt dieselben durch Glühen in das rothe Oxyd, Mn_3O_4, über, welches gewogen wird; auch das Sulfid kann durch Erhitzen an der Luft in diese Verbindung verwandelt werden.

In der Natur kommt das Mangan stets mit Eisen zusammen vor; um dieselben quantitativ zu trennen, versetzt man die Lösung mit Salmiak, neutralisirt, wenn erforderlich, mit Ammoniak und fällt das Eisen als basisches Acetat oder Carbonat; in dem Filtrate kann man das Mangan als Sulfid oder Peroxyd ausscheiden.

(426) Eine in der Technik häufig vorkommende Aufgabe ist, den Werth des Braunsteins zu bestimmen, worunter man versteht, wie viel Chlor aus demselben durch Salzsäure entwickelt werden kann. Nach dem Verfahren von Bunsen erhitzt man die Probe mit überschüssiger Salzsäure, leitet das Chlor in eine Lösung von Kaliumjodid und bestimmt das ausgeschiedene Jod durch eine verdünnte Lösung von Schwefeldioxyd. Statt des Schwefeldioxyds kann man auch, wie bei Chlorkalk angegeben ist, eine Lösung von Natriumthiosulfat anwenden.

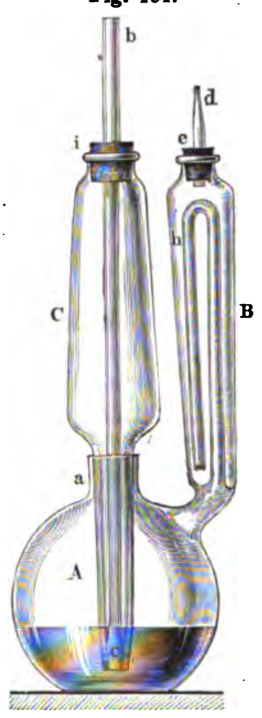
Vielfach wird aber die von Fresenius und Will angegebene Methode benutzt, wozu man denselben Apparat anwendet, welcher zur Bestimmung von Kohlendioxyd dient. In das Gefäss *A*, Fig. 151 (a. f. S.) bringt man etwa 2 bis 4 g Braunstein, welcher natürlich genau gewogen wird, setzt etwa 5 bis 6 g normales Kaliumoxalat und etwas Wasser hinzu, füllt *B* und *C* halb mit concentrirter Schwefelsäure und lässt dieselbe aus *C* einlaufen, wie bei Kohlendioxyd angegeben ist. Die Oxalsäure wird dadurch zu Wasser und Kohlendioxyd oxydirt:

$$MnO_2 + C_2H_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

[1]) Hoppe-Seyler, Journ. prakt. Chem. 90, 303.

Das Kohlendioxyd wird in *B* getrocknet, und nachdem es entwichen ist, wägt man den Apparat wieder. Aus dem Gewichtsverlust kann man dann leicht den Gehalt an Mangandioxyd ermitteln. Das rothe und braune Manganoxyd wirken in ähnlicher Weise, und wenn diese vorhanden sind, giebt die Berechnung zwar nicht den Gehalt an Dioxyd, sondern, was in diesem Falle ja erforderlich ist, die Menge, welche hinreicht, aus Salzsäure ein bestimmtes Gewicht Chlor zu entwickeln. Nach der oben angeführten Untersuchung von Jones entwickelt sich dabei etwas freier Sauerstoff, dessen Menge jedoch so gering zu sein scheint, dass der Werth der Analyse dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Fig. 151.



Das Atomgewicht des Mangans wurde von verschiedenen Chemikern bestimmt. Berzelius[1]) fand, dass 4,20775 Thle. Manganochlorid 9,575 Thle. Silberchlorid geben, woraus sich das Atomgewicht zu 54,86 berechnet. Fünf ähnliche Versuche ergaben nach Dumas[2]) die Zahl 54,83, und v. Hauer[3]), welcher das Atomgewicht durch Umwandlung des wasserfreien Sulfats in Sulfid bestimmte, fand als Mittel aus neun nahe übereinstimmenden Versuchen, dass dieses Salz 42,39 Proc. Sauerstoff enthält, woraus sich das Atomgewicht 54,85 ergiebt. Dewar und Scott erhielten dann durch Analyse des Silberpermanganats den Werth 54,91[4]) und Marignac fand, indem er reines Manganmonoxyd in das Sulfat überführte, die Zahl 54,94[5]).

J. Weeren[6]) bestimmte das Atomgewicht nach zwei verschiedenen Methoden und fand als Mittel 54,88 und 54,86.

Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran zeigen einige Aehnlichkeit mit den Elementen der Schwefelgruppe, welche u. A. in ihren Sauerstoffverbindungen: CrO_3, MoO_3, WoO_3, UO_3 und den entsprechenden Säuren H_2CrO_4, H_2MoO_4, H_2WoO_4 und H_2UO_4 und in den Chlorverbindungen CrO_2Cl_2, MoO_2Cl_2, $MoOCl_4$, $WOCl_4$, WCl_6 hervortritt. Andererseits bilden genannte Elemente auch Verbindungen, welche bei den Elementen der Schwefelgruppe nicht existiren. Die Salze der Chromsäure lassen sich von einer Dichromsäure, entsprechend der Dischwefel-

[1]) Pogg. Ann. 14, 211. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 112, 20. — [3]) Chem. Centr. 1867, S. 88. — [4]) Proc. Roy. Soc. 35, 44. — [5]) Fresenius' Zeitschr. 23, 123. — [6]) Stahl und Eisen 13, 559.

säure, ableiten, während die Salze der Molybdänsäure entweder von der Formel H_2MoO_4 oder $H_2Mo_2O_7$ abgeleitet werden können; entsprechend der letzteren Formel können auch die Uransalze als aus einer Diuransäure, $H_2U_2O_7$, entstanden gedacht werden. Weit complicirter sind die Salze der Wolframsäure, deren Constitution noch keineswegs festgestellt ist, jedoch sind dieselben durchweg auf die Säure H_2WO_4 zurückzuführen. Wolfram und Molybdän unterscheiden sich vom Chrom dadurch, dass sie keine den Chromoxydsalzen und Manganoxysalzen entsprechende Verbindungen bilden können, dagegen tritt das Uran dadurch hervor, dass es Salze zu bilden vermag, welche sich von den meisten Metallsalzen überhaupt unterscheiden; dieselben entstehen durch Ersatz von Wasserstoff in den Säuren durch das zweiwerthige Uranyl, UO_2; die Uranylsalze sind auch von der Verbindung $UO_2(OH)_2$ ableitbar, eine basische Verbindung, welche auch als Säure auftreten kann.

Das Mangan steht in ähnlicher Beziehung zu der Chlorgruppe wie Chrom, Wolfram und Molybdän zu der Schwefelgruppe, was zunächst bei den Sauerstoffverbindungen $HMnO_4$, Mn_2O_7, entsprechend den Verbindungen $HClO_4$ und Cl_2O_7, und den Salzen derselben, welche durchweg isomorph mit einander sind, hervorgeht.

In seinen weiteren Verbindungsformen (MO, M_2O_3, MO_3) stimmt das Mangan indess speciell mit dem Chrom und Eisen überein; es sind die Mangano- und Manganisalze den Salzen dieser beiden Metalle ähnlich und zum grössten Theile mit einander isomorph.

Gruppe des Eisens.

Eisen,
Kobalt,
Nickel.

Eisen.

Fe = 55,9.

(427) Das Eisen ist das wichtigste aller Metalle, findet sich aber sehr selten im gediegenen Zustande; seine Erze dagegen sind weit verbreitet und kommen häufig in so reinem Zustande vor, dass das Ausbringen von Eisen zu den allereinfachsten metallurgischen Processen gehört und viel weniger Geschicklichkeit erfordert, als die Darstellung von Kupfer oder Bronze. Dennoch finden wir, dass bei allen Völkern die Bronzezeit dem eisernen Zeitalter vorausging, obwohl bei einigen schon in sehr früher Zeit Eisen gewonnen wurde. Hierbei ist auch noch zu bemerken, dass eiserne Gegenstände auch in einem trockenen Klima bald durch Rosten zerstört werden, während Bronze selbst in einem feuchten Klima nur langsam angegriffen wird und sich

folglich nur wenige eiserne Geräthschaften aus sehr früher Zeit erhalten haben können.

Es scheint sehr wahrscheinlich, dass zuerst in Indien Eisen aus den Erzen erhalten wurde, und mit ziemlicher Sicherheit darf man annehmen, dass die Aegypter mehrere Jahrtausende vor unserer Zeitrechnung sich bei dem Bau ihrer grossartigen Werke eiserner Werkzeuge bedienten; Moses erwähnt das Eisen und die Oefen, in welchen es dargestellt wird; sein hebräischer Name „Barzél" ist von der Wurzel „Bazal", welche „hart sein" bedeutet, abgeleitet, während die Abstammung des griechischen Namens σίδηρος, welcher schon im Homer vorkommt, unbekannt ist. Bei den Griechen war das Eisen aus dem Lande der Chalyber an der Südostküste des Schwarzen Meeres, sowie das indische berühmt, und bei den Römern stand ausser dem letzteren auch das von Spanien, Elba und Noricum (Inner-Oesterreich) in besonderem Rufe. Die Bergwerke Elbas, welche noch heute wegen ihres schönen Eisenglanzes bekannt sind, wurden schon von den Etruskern ausgebeutet, und in den Pyrenäen besteht jetzt noch eine eigenthümliche Art der Eisengewinnung, welche ein Ueberbleibsel aus den ältesten Zeiten zu sein scheint. Das alte Noricum (Inner-Oesterreich) versorgte ebenfalls schon früh die angrenzenden Länder, namentlich Italien, mit Eisen und daraus gefertigten Waaren.

Der deutsche Name des Metalles (gothisch „eisarn") scheint zusammenzuhängen mit dem Sanskrit „Ayas" (*aes*, Erz); nach Grimm: „ein Fingerzeig, bei den Deutschen müsse Bronze allerdings früher im Gebrauch gewesen sein als Eisen".

Bei den Alchemisten war das Eisen dem Kriegsgott Mars gewidmet und ihm dessen Zeichen ♂ gegeben [1]).

(428) Von allen Metallen ist das Eisen in der Natur am weitesten verbreitet; im gediegenen Zustande kommt es nach Andrews [2]) in Körnchen im Basalt von Giant's causeway im Norden von Irland vor, und auch in der alten Lava der Auvergne hat man es in Körnern beobachtet. Das Vorkommen von tellurischem Eisen in grösseren Klumpen ist ebenfalls verschiedene Male beobachtet worden; dasselbe findet sich öfters da, wo in Brand gerathene Steinkohlenflötze mit Eisenerzen in Berührung kamen, und wird natürlicher Stahl genannt.

Fig. 152.



Häufiger als tellurisches Eisen findet sich das gediegene Metall als meteorisches Eisen. Die Meteorsteine, welche in kleineren oder grösseren Massen aus dem Weltraume auf unseren Planeten niederfallen, werden in zwei Gruppen getheilt: Die Steinmeteoriten,

---

1) Vergl. Beck, Geschichte des Eisens, 2. Auflage. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1891. — 2) Brit. Assoc. Reports 1852.



welche der Hauptsache nach aus Silicaten bestehen, und die Eisenmeteoriten, welche neben gediegenem Eisen stets eine kleinere oder grössere Menge von Nickel enthalten, dessen Gegenwart sehr charakteristisch für das Meteoreisen ist, da es auf der Erde nur sehr selten mit Eisenerzen zusammen vorkommt. Die Eisenmeteoriten enthalten ferner gewöhnlich kleine Mengen von Kobalt, Kupfer, sowie von anderen Metallen, und auch Graphit, Eisensulfid und Phosphornickeleisen oder Schreibersit, Ni_2Fe_4P, welche Verbindung nicht auf der Erde vorkommt. Gemenge von Stein- und Eisenmeteoriten kommen ebenfalls häufig vor.

Wenn man eine geschliffene, polirte Fläche von Meteoreisen mit einer verdünnten Säure anätzt, so treten eigenthümliche Figuren hervor, wie Widmannstätten zuerst 1808 zeigte; dieselben bestehen aus trigonalen oder rhombischen Streifungen, welche metallisch glänzend sind, während die von ihnen eingeschlossenen Flächen etwas erhaben sind, so dass man ein so behandeltes Stück wie eine gestochene Platte zu Abdrücken benutzen kann (Fig. 152). Manche Eisenmeteorite zeigen statt der Widmannstätten'schen Figuren nur gerade, parallele Linien.

Eisenmeteoriten kommen manchmal in bedeutenden Massen vor, wie der von Pallas in Sibirien entdeckte, dessen ursprüngliches Gewicht 800 kg betrug, während der von Bahia in Brasilien gegen 7000 kg wiegt. Ein noch grösserer ist bei Chaco-Gualamba in Peru gefunden worden; sein Gewicht wird auf 16 000 kg geschätzt. Auch noch an anderen Orten in Süd- und Nordamerika, sowie in Afrika, sind solche grosse Klumpen gefunden worden; die bedeutendsten aber sind die, welche die schwedische Nordpolexpedition bei Ovifak auf der

	Fundort:			
	Sibirien	Ovifak	Brasilien	Tennessee
	Analysirt von:			
	Berzelius	Nordenskjöld	Damour	J. L. Smith
Eisen	88,04	84,49	63,69	91,15
Nickel	10,73	2,48	33,97	8,01
Kobalt	0,46	0,07	1,48	0,72
Kupfer	0,07	0,27	0,05	0,06
Mangan	0,13	—	—	—
Kohlenstoff	0,04	10,62	0,02	—
Schwefel	Spur	1,52	0,02	—
Phosphor	—	0,20	0,05	—
Chlor	—	0,72	—	—
Silicate	0,53	0,09	—	—
	100,00	100,46	99,28	99,94

Insel Disko in Grönland fand[1]); nahe beisammen wurden 15 Blöcke entdeckt, von denen der grösste 21000 kg und ein anderer 8000 kg wog.

Die Tabelle a. v. S. giebt die Zusammensetzung verschiedener Meteoreisen.

Nach Nordenskjöld[2]) fällt aus dem Weltraume fortwährend eisenhaltiger Staub auf die Erde; er sammelte solchen durch Schmelzen von in Schweden frisch gefallenem Schnee und fand darin metallisches Eisen; dann wies er die Gegenwart desselben nebst Kobalt im Schnee nach, welchen er auf einem Eisfelde in Nordsibirien gesammelt hatte.

Derselbe oder ein ganz ähnlicher Niederschlag findet sich in grosser Tiefe in der Mitte des Oceans, wie Murray, welcher die Expedition des „Challenger" mitmachte, gezeigt hat.

(429) Gewöhnlich findet sich das Eisen in Verbindung mit Sauerstoff oder Schwefel. Von den zahlreichen eisenhaltigen Mineralien sollen zunächst nur die am häufigsten vorkommenden erwähnt werden, dieselben sowie einige andere werden später ausführlicher beschrieben. Die wichtigsten Sauerstoffverbindungen sind Rotheisenerz, Fe_2O_3, mit 70 Proc. Eisen (im reinen Zustande), Brauneisenerz, Eisenhydroxyd von wechselnder Zusammensetzung, je nach dem Wassergehalte, mit 56 bis 60 Proc. Eisen, Magneteisenerz, $FeO + Fe_2O_3$, mit 72,4 Proc. Eisen, und Spatheisenerz, $FeCO_3$, mit 56 Proc. Eisen, welches immer andere isomorphe Carbonate ($MnCO_3$ u. A.) enthält. Sehr verbreitet ist der Eisenkies, FeS_2, weniger häufig kommt Magnetkies, Fe_7S_8, vor. Doch sind diese Verbindungen nicht als Eisenerze, eher als Schwefelerze aufzufassen, da der Gehalt an Schwefel werthvoller erscheint, als der Metallgehalt, der letztere ausserdem erst gewinnbar sein dürfte, wenn der Schwefel eliminirt ist. Eisensulfid bildet auch einen Hauptbestandtheil des Kupferkieses, $CuFeS_2$, Arsenkieses, $Fe(AsS)_2$, und anderer Erze.

Silicate des Eisens finden sich in den meisten Felsarten und gelangen durch deren Verwitterung in den Boden, welchem sie, wenn in grösserer Menge vorhanden, eine röthliche oder braune Farbe ertheilen. Plinius erwähnt schon, dass man das Vorhandensein von Eisen an der Farbe des Bodens erkennen könne.

Eisenverbindungen sind auch im Quell- und Flusswasser sowie im Meere enthalten; aus dem Boden oder Wasser gelangt das Eisen in die Pflanzen und bildet einen nothwendigen Bestandtheil des Blattgrüns oder Chlorophylls. N. Lemery zeigte zuerst 1705, dass die Pflanzenaschen eisenhaltig sind; diese Beobachtung wurde 1705 von

[1]) Die genauere Untersuchung des eingesprengt auftretenden Eisens von Disko hat ergeben, dass dasselbe wahrscheinlich tellurischen Ursprungs ist (Tschermak, Mineralogie, S. 327). — [2]) Pogg. Ann. 151, 154.



Geoffroy bestätigt, welcher aber annahm, dass das Eisen nicht ursprünglich in den Pflanzen vorkomme, sondern erst bei der Verbrennung erzeugt würde. Auch andere ausgezeichnete Chemiker, wie Becher, waren der Ansicht, dass das bei der chemischen Behandlung gewisser Substanzen zum Vorschein kommende Eisen nicht aus ihnen ausgeschieden, sondern neu gebildet werde. Diese irrigen Meinungen wurden dann von Lemery widerlegt.

Eisen ist auch ein nothwendiger Bestandtheil des thierischen Körpers, namentlich des Blutfarbstoffes oder Hämoglobins, welches 0,42 Proc. Eisen enthält. Die Gegenwart desselben im Blute wurde schon 1747 von Menghini in den Denkschriften der Akademie von Bologna nachgewiesen. Eisenpräparate finden deshalb schon lange in der Medicin Anwendung in solchen Fällen, wo das Blut arm an Hämoglobin ist, wie bei Bleichsucht, allgemeiner Schwäche und nach grösseren Blut- oder Säfteverlusten. Es steht ausser Zweifel, dass nach Gebrauch von Eisen die rothen Blutkörperchen sich vermehren und ihr Gehalt an Hämaglobin zunimmt; hierbei wird auch der Stoffwechsel beschleunigt, was sich kund giebt durch Zunahme der Körperwärme und der Menge des ausgeschiedenen Harnstoffes.

Der Eisengehalt der Meteoriten und des Meteorstaubes lässt auf eine kosmische Verbreitung dieses Metalles schliessen, und die Spectralanalyse hat auch nachgewiesen, dass es in der Sonne und verschiedenen Fixsternen enthalten ist.

(430) Das Eisen wird aus seinen Erzen, den Oxyden wie dem Carbonat leicht durch Kohle und Kohlenoxyd reducirt und so im Grossen gewonnen; das so erhaltene Eisen ist aber nicht rein, sondern enthält mehr oder weniger Kohlenstoff und andere von der Reduction einzelner anderer Erzbestandtheile herrührende Beimengungen, welche insgesammt bis 10 Proc. betragen können, gewöhnlich aber weniger ausmachen. Am reinsten von allen Eisenfabrikaten ist weiches Schmiedeeisen, besonders das zu Clavierdraht benutzte, welches nur 0,3 Proc. fremde Bestandtheile enthält.

Um reines Eisen darzustellen, erhitzt man das Oxyd oder Oxalat in einem Wasserstoffstrome; bei möglichst niedriger Temperatur erhält man es als ein schwarzes Pulver, das sich an der Luft unter Glühen oxydirt; nimmt man aber die Reduction bei höherer Temperatur vor, so ist es grauweiss und pyrophorisch.

Reines Eisen erhält man auch durch Reduction des Ferrochlorids, Fe_2Cl_6, in Wasserstoff, wobei es in mikroskopischen, glänzenden Octaëdern oder Würfeln krystallisirt[1]). Ferner gewinnt man es durch Elektrolyse einer mit Salmiak oder Magnesiumsulfat vermischten Lösung von Eisenvitriol in hellgrauen Platten, welche Gase, namentlich Wasser-

[1]) Peligot, Compt. rend. 19, 670.

stoff, einschliessen und beim Glühen im Vacuum weiss wie Platin werden. Man hat ein solches Verfahren wohl benutzt, um Kupferdruckplatten oder Holzschnitte nachzubilden und die erhaltenen Eisengalvanos später durch einen Cementationsprocess zu verstählen, doch zieht man meist andere Vervielfältigungen vor.

Um reines Eisen im geschmolzenen Zustande darzustellen, glüht man ein Gemisch von gleichen Theilen entwässertem, reinem Glaubersalz und Eisenvitriol in einem Platintiegel, so lange sich Schwefeldioxyd entwickelt. Beim Auswaschen der erkalteten Masse mit Wasser bleibt krystallinisches Eisenoxyd zurück, welches man im Platintiegel mit Wasserstoff reducirt, und die schwammige Masse nach Zusammenpressen in einem Kalktiegel mit dem Knallgasgebläse schmilzt [1]). Auch reines Schmiedeeisen liefert, wenn man es auf diese Weise schmilzt und zuletzt den Sauerstoffstrom verstärkt, einen Regulus des reinen Metalles, während die Verunreinigungen oxydirt und vom Tiegel aufgesogen werden [2]).

(431) Reines Eisen hat das specif. Gew. 7,84, ist fast silberweiss und sehr politurfähig. Von allen ductilen Metallen ist es das härteste und nach Kobalt und Nickel das zäheste. Bei Rothgluth wird es weicher, bei Weissgluth lässt es sich zusammenschweissen; aber über den Schweisspunkt erhitzt, zerbröckelt es unter dem Hammer. Es ist noch schwerer schmelzbar als Schmiedeeisen und verflüchtigt sich, wenn man im Vacuum den Strom des Hare'schen Deflagrators mittelst Kohlenspitzen durch dasselbe leitet; lässt man Luft eintreten, so verbrennt der Eisendampf mit einem Blitze; auch beim Verbrennen von Eisendraht in Sauerstoff verdampft ein Theil, welcher dann verbrennt.

Es wird vom Magnet angezogen und wird dann leicht magnetisch, verliert aber diese Eigenschaft schnell wieder, während kohlenstoffhaltiges Eisen dauernd magnetisch wird und der Magnetismus nur beim Glühen wieder verschwindet. Diese, „Coërcitivkraft“ genannte Eigenschaft des kohlehaltigen (wahrscheinlich jedes verbundenen) Eisens hat man benutzen wollen, um den Grad der Reinheit oder den Härtegrad verschiedener Stahlsorten durch magnetische Messungen zu bestimmen.

In trockenem Sauerstoff und reiner Luft bleibt das Eisen unverändert, und es zersetzt luftfreies Wasser auch nicht beim Erwärmen. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer Schicht von Ferrohydroxyd oder Rost. Diese Oxydation wird sehr befördert durch die Gegenwart von Kohlendioxyd oder kleinen Mengen von Säuredämpfen. In Berührung mit Luft oder Wasser, welches Säuren oder Salze, namentlich Ammoniaksalze, enthält, findet das Rosten besonders leicht statt.

---

[1]) Matthiessen und Prus-Szczepanovski, Chem. News 20, 101. — [2]) Troost, Bull. Soc. chim. [2] 9, 250.



dagegen wird es durch Alkalien verhindert. Im Anfange findet die Rostbildung nur langsam statt, aber wenn sich einmal ein Ueberzug gebildet hat, so geht das Rosten rascher voran. Um dasselbe zu verhindern, überzieht man eiserne Gegenstände mit Anstrichen, wie Steinkohlentheer, Firnissen, Oelfarben, reinem Oel oder Fett, Graphit u. s. w. Als besonders schützend wird ein Ueberzug von schwarzem Eisenoxyd, Fe_3O_4, empfohlen; Becquerel wendet dazu das Eisen als positive Elektrode eines Elementes in einer Lösung von Eisenvitriol und Salmiak an; nach dem Vorschlage von Barff dagegen erhitzt man das Eisen in Wasserdampf oder auch in einem Gemenge von Wasserdampf und Luft bei 650° und höher, wobei sich eine fest anhängende und dichte Schicht des schwarzen Oxydes, d. h. Oxydoxyduls, bildet.

Durch Berührung mit Zink wird Eisen elektronegativ und vor dem Rosten geschützt, weshalb man in den Ecken der schmiedeeisernen Pfannen zum Abdampfen von Salzsoolen Zinkstücke anbringt.

Auch eiserne Schiffsbeschläge und Panzerungen soll man durch aufgehängte Zinkblöcke oder -platten vor zu starker Corrosion behüten können.

In den meisten verdünnten Säuren löst sich Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff; verdünnte, kalte Salpetersäure löst es in der Kälte ohne Gasentwickelung unter Bildung von Ferronitrat, $Fe(NO_3)_2$, und Ammoniumnitrat. Beim Erwärmen oder bei Anwendung stärkerer Säure bilden sich Oxyde des Stickstoffes und Ferrinitrat, $Fe(NO_3)_3$.

Unter gewissen Umständen wird es von Salpetersäure nicht angegriffen und fällt auch dann kein Kupfer aus seinen Salzlösungen. Das passive Eisen bildet sich, wenn man es in concentrirte Salpetersäure eintaucht und dann abwäscht; auch Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Chromsäure und Wasserstoffdioxyd wirken ähnlich (Keir). Nach Faraday und Beetz beruht das Passivwerden auf der Bildung einer sehr dünnen Oxydschicht, und dies wird bestätigt dadurch, dass Eisendraht durch schwaches Erhitzen ebenfalls passiv wird.

Man kann Eisenwaaren durch Anlaufenlassen und Oxydiren, sowie nachheriges Abreiben und Glänzen unempfindlicher gegen oxydirende Einwirkungen machen. Es bildet sich eine bräunliche Haut, die den Metallglanz durchschimmern lässt (Brüniren der Eisengusswaaren).

Eisen verbindet sich leicht mit den Elementen der Chlorgruppe; in der Glühhitze verbrennt es in Sauerstoff und Schwefeldampf, und in Berührung mit Kohlenstoff vereinigt es sich bei hoher Temperatur mit demselben, weshalb eben das im Grossen dargestellte Eisen stets kohlenstoffhaltig ist; je mehr es davon aufnimmt, um so leichter schmelzbar wird es. Roheisen enthält am meisten, Schmiedeeisen am wenigsten Kohlenstoff, und Stahl steht zwischen beiden in der Mitte. Neben dem Kohlenstoff spielen auch Silicium und Phosphor eine gewisse Rolle in der Constitution der Eisenfabrikate, wie später gezeigt werden soll.

(432) Eisenamalgam bildet sich nicht leicht; man erhält es als dickflüssige Masse, welche in kleinen Kugeln dem Magnet folgt, durch Einwirkung von einprocentigem Natriumamalgam auf eine concentrirte Eisenvitriollösung. Bei der Destillation hinterlässt es pulverförmiges Eisen, und erhitzt man es an der Luft unter Umrühren, so verbrennt das Eisen in kleinen, leuchtenden Sternchen (Böttger). Durch Zusammenreiben von Eisenpulver mit Quecksilberchlorid und Wasser wird ebenfalls ein Amalgam gebildet. Zersetzt man eine Lösung von Eisenvitriol mit einem Daniell'schen Elemente, von dessen Kupferpol ein Eisendraht in die Lösung und vom Zinkpol ein Draht in einen Tropfen Quecksilber taucht, so erhält man Amalgame von verschiedener Zusammensetzung, je nach der Dauer und Intensität des Stromes; die, welche wenig Eisen enthalten, sind flüssig, die eisenreichen weich und krystallinisch; ein Amalgam, welches auf 100 Thle. Quecksilber 103,2 Thle. Eisen enthielt, wurde als harte, schwarze Masse durch Auspressen des Flüssigen unter einem Druck von 50 Tonnen auf den Quadratzoll erhalten [1]).

Metallurgie des Eisens [2]).

(433) Verschiedene Sagen deuten darauf hin, dass schon in sehr früher Zeit das Meteoreisen, welches als Geschenk des Himmels niederfiel, zur Darstellung eiserner Werkzeuge benutzt wurde, wie dieses jetzt noch bei gewissen Völkern geschieht. So erzählt uns Ross, dass die Eskimos es zur Anfertigung von Schneidinstrumenten benutzen, und nach Kumbary [3]) besitzen die Häuptlinge in Wadai zahlreiche Waffen, welche aus „vom Himmel gefallenem Eisen“ geschmiedet sind.

Meteoreisen kommt jedoch nur spärlich auf der Erde vor, und das schon in frühester Zeit gewonnene Eisen wurde, wie es noch jetzt geschieht, aus seinen Erzen dargestellt.

Die ungeheuren Schlackenfelder, welche sich an verschiedenen Orten in Indien finden, lassen schliessen, dass da schon sehr früh eine Eisenindustrie existirte, und noch heute wird es dort auf eine sehr primitive Weise dargestellt, welche schon vor Jahrtausenden im Gebrauch war. Von Asien verbreitete sich die Darstellung des Eisens zu den am Mittelmeer wohnenden Völkern; unabhängig davon scheint auch im Norden Europas Eisen gewonnen worden zu sein; die Bewohner der neuen Welt dagegen kannten den Gebrauch des Eisens nicht, obschon man in Pennsylvanien Reste alter Rennfeuer gefunden haben will und ein Modell eines solchen in Chicago 1893 ausgestellt war.

Ueber das Verfahren, welches die alten Völker zur Gewinnung

---

[1]) Joule, Journ. Chem. Soc. [2] 1, 378. — [2]) Die Metallurgie des Eisens ist von Herrn Prof. Dr. Dürre neu bearbeitet worden (Classen). — [3]) Compt. rend. 70, 649.



von Eisen benutzten, ist wenig bekannt. Die spärlichen Nachrichten, welche uns überliefert worden sind, hat **Agricola** in seinem Werke „*De veteribus et novis metallis*" zusammengestellt. Die Apparate waren jedenfalls sehr einfacher Art und bestanden in kleinen Herden oder Oefen, unter Anwendung schwacher, durch menschliche Arbeit getriebener Gebläse, wie sie noch jetzt bei den Indiern, Malaien und anderen Völkern im Gebrauch sind. Durch Erhitzen der Erze mit Holzkohle wurde dabei Schmiedeeisen und wohl auch Stahl in schwammigen Massen erhalten, welche im glühenden Zustande unter dem Hammer zusammengeschweisst, gestreckt und weiter verarbeitet wurden [1]).

Ehe wir auf die verschiedenen Verfahren zur Darstellung von Eisen näher eingehen, müssen wir zuerst die dazu dienenden Materialien beschreiben.

(434) Als **Eisenerze** bezeichnet man nur diejenigen eisenhaltigen Mineralien, welche das Metall in grösserer Menge und einem solchen Zustande enthalten, dass es sich daraus vortheilhaft gewinnen lässt. So ist, wie schon bemerkt, der so reichlich verbreitete Schwefelkies, FeS_2, in diesem Sinne kein eigentliches Eisenerz, da der Schwefel nur schwierig vollständig abzuscheiden ist und selbst sehr kleine Mengen desselben dem Eisen sehr nachtheilig sind; dasselbe gilt vom Arsenkies und **anderen** ähnlichen eisenreichen Mineralien. Die verschiedenen Eisenerze sind oder enthalten, wie schon erwähnt, Oxyde des Eisens in mehr oder minder reinem Zustande und ihr Werth hängt nicht nur vom Eisengehalte, sondern auch besonders von der Natur der Beimischungen ab.

Magneteisenstein oder **Magnetit**, Fe_3O_4, ist im reinen Zustande das reichste Eisenerz und kommt krystallisirt, krystallinisch, derb und auch sandförmig vor. Er ist nicht leicht reducirbar, liefert aber, wenn rein, vorzügliches Eisen und ausgezeichneten Stahl. Er findet sich oft in mächtigen Lagern, besonders in den Eruptivgesteinen und den älteren krystallinischen Schiefern, seltener in neueren Schichten. Seine bedeutendsten Fundstätten sind Arendal, Dannemora und andere Orte in Norwegen, Schweden und Lappland, der Ural und ausgedehnte Strecken Sibiriens, sowie im südlichen Russland, im ungarischen Banat, endlich verschiedene Plätze im Norden der Vereinigten Staaten, in Canada u. s. w. In Deutschland kommt er bei Schmiedeberg in Schlesien, im Erzgebirge und am Harz, doch nur untergeordnet vor, ohne dem Gewerbe, wie in Scandinavien, Sibirien und Amerika, einen bestimmten Charakter zu geben.

In England und Frankreich ist dies Erz ebenfalls ohne Bedeutung, dagegen findet man dasselbe auf den mittelländischen Inseln,

---

[1]) **Beck**, Geschichte des Eisens, 2. Aufl., Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn, 1891.

z. B. Corsica und Sardinien, sowie, allerdings im Uebergang zu Rotheisenstein, an der Küste von Algier bei Bona mächtiger auftretend.

In reinen Octaëdern auskrystallisirte Vorkommnisse des Magneteisens enthalten nach verschiedenen Untersuchungen 67,6 bis 75,0 Proc. Eisenoxyd, 25,0 bis 33,3 Proc. Eisenoxydul.

Selbst grössere Vorkommen zeigen grosse Reinheit; so fand Karsten in Erz von Arendal (Norwegen) 69,74 Proc. Oxyd, 30,00 Proc. Oxydul; ferner in Octaëdern von Dannemora 70,23 Proc. Oxyd, 29,40 Proc. Oxydul.

Das bekannte octaëdrisch brechende Erz von Port Henry am Lake Champlain enthält 97,00 Proc. Oxydoxydul, 0,383 Proc. Calciumphosphat, 0,250 Proc. Titansäure und 2,45 Proc. verschiedene Gangarten [1]).

In Folgendem sind noch einige Analysen zusammengestellt:

Magneteisenerz.

	Dannemora (Ward u. Noad)	Grängesberg (Lindström)	Sardinien (Terre noire)	Mokta (Algerien)	Schmiedeberg (Grundmann)	Michigan (Crooker)	Split Rock. New-York (Maynard)
Eisensesquioxyd	62,06	52,20	62,00	79,74	54,82	61,631	38,43
Eisenmonoxyd .	28,42	33,50	24,00	6,63	24,67	29,109	23,40
Manganoxyd . .	—	0,27	0,80	2,92 (Mn_3O_4)	—	Spur	0,23
Thonerde . . .	—	0,87	—	—	5,94	2,120	0,34
Calciumcarbonat	—	—	—	—	4,40	—	—
Kalk	—	0,33	Spur	0,52	—	1,070	3,54
Magnesia . . .	1,44	0,57	—	0,25	—	—	2,13
Schwefel . . .	—	0,021	—	—	—	0,002	—
Schwefelsäure .	—	—	—	—	—	0,008	—
Phosphorsäure .	—	0,202	—	—	—	0,057	—
Eisensulfid . . .	0,07	—	0,20	—	6,99	—	—
Wasser	—	—	—	} — 5,11 (Glüh-	—	1,497	—
Organ. Materie .	—	—	—	verl.)	—	0,340	—
Titanoxyd . . .	—	—	—	—	—	0,032	14,70
Kieselerde u. unlösl. Rückstand	7,60	11,86	13,00	4,75 (SiO_2)	3,18	3,280	16,46
	99,59	99,813	100,00	99,72	100,00	99,146	99,23

Zur Erzgruppe des Magneteisens gehören zwei andere Erze, die aber neben dem Eisen noch andere gewinnungswürdige Metalle enthalten.

[1]) Analysen schmelzwürdiger Magneteisensteine finden sich in grosser Menge mitgetheilt in Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten 1, S. 9 bis 29.



Es sind dies der **Franklinit** und der **Chromeisenstein**, von welchen besonders der erstere Interessantes bietet, während der letztere nur für manche Stahlarten von Wichtigkeit ist und für Chrompräparate selbst.

Der **Franklinit**, $(FeMn_2)O_3, (FeZn)O$, ein Eisen-Mangan-Zinkspinell, findet sich zwischen Franklin-Furnace und Ogdensburg im nördlichsten Theile des Staates New-Jersey und wird auf Zink, Zinkoxyd und Spiegeleisen verarbeitet.

Die vorherrschende Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\begin{pmatrix} 5\,ZnFe_2O_4 \\ 2\,FeFe_2O_4 \\ Mn\,Mn_2O_4 \end{pmatrix}$$

und enthält 46,23 Proc. Eisen, 8,52 Proc. Mangan, 17,56 Proc. Zink.

Er ist indess stets mit Rothzinkerz, Willemit und anderen Mineralien verwachsen und die Förderung wird dadurch zinkreicher (bis 38 Proc. Zinkoxyd).

Die Verarbeitung besteht wesentlich in einem oxydirenden Rösten (nachdem unter Umständen eine magnetische Aufbereitung stattgefunden hat) der Bildung von Zinkoxyd, welches aufgefangen und gesammelt wird, und einem Verschmelzen der Rückstände auf Spiegeleisen [1]).

(435) **Rotheisenerz**, Fe_2O_3, kommt krystallisirt als Eisenglanz und Eisenglimmer vor oder in strahligen, oft traubige oder nierenförmige Aggregate bildenden Massen, die man **rothen Glaskopf** nennt und endlich in derbem oder erdigem Zustande. Das reine Erz liefert ein Roheisen, das sich vorzüglich für die Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl eignet. Das Rotheisenerz ist in den krystallinischen und sedimentären Formationen weit verbreitet, wo es in Gängen, Stöcken und Lagern auftritt. Sein ausgezeichnetes Vorkommen ist auf der Insel Elba; es findet sich da prachtvoll krystallisirt zwischen Talkschiefer und krystallinischem Kalkstein; die dortigen Gruben, welche schon von den Etruskern ausgebeutet wurden, sind noch jetzt in Betrieb. Eisenglanz nebst Eisenglimmer findet sich auch in Devonshire und in Nassau.

Die anderen Abarten dieses Erzes finden sich vorzugsweise in Kalkstein und Grünstein. Die Kohlenkalkformation von Nordlancashire und Cumberland versorgt viele Eisendistricte Englands mit diesem Erze, welches in Belgien vorkommt. In Westfalen und an der Lahn finden sich Lager des Erzes in der devonischen Schieferformation, und diese Erze spielen in Deutschland eine ähnliche Rolle, wie die des

---

[1]) Vergl. **Dürre**, Metallurgische Notizen aus New-Jersey und dem Lehighthal (D. Zeitschr. des Vereins d. Ingenieure XXXVII und XXXVIII), s. a. Zink.



	Wetzlar (Streng)	Gutes Lahnerz (Niederrhein. Hütte Duisburg)	Willmannsdorf Schlesien (Ziureck)	Vena dulce von Bilbao (El Carmen)	Cleator Moor Cumberland (Dick und Spiller)	Ulverston Cumberland (Dick)	Erz von der Section 16 Michigan (Catasauqua Craneworks) [1]	Clintony Tennessee (Maynard)
Eisenoxyd	43,58	78,41	92,68	89,50	95,16	86,50	93,277	76,96
Thonerde	1,42	2,15	2,80	Spur	—	—	1,869	7,60
Manganoxyd	Spur	0,85 (Mn_3O_4)	—	1,40	0,24	0,21	0,087	0,66
Magnesia	—	0,20	—	Spur	—	1,46	0,475	0,48
Kalk	—	1,50	—	Spur	0,07	2,77	0,617	0,62
Kohlensäure	—	—	—	—	Spur	2,96	—	—
Schwefel	—	—	—	0,04	—	—	—	0,12
Schwefelsäure	0,20	—	—	—	Spur	0,11	—	—
Phosphorsäure	Spur	0,26 (P)	—	Spur	Spur	Spur	0,2	0,85
Wasser und organische Substanz	—	7,5	—	6,90	—	—	—	3,14
Kieselsäure und unlöslicher Rückstand	55,22	16,50	4,52	1,00	5,68	6,55	4,169	9,38
	100,42	101,37	100,00	98,84	101,15	100,56	100,694	99,81

[1]) Dürre, Amerikanische Berichte.

Kohlenkalkes. Auch Niederschlesien, Westfalen und der Harz weisen theilweise gute Lagerstätten auf. Sehr bedeutend sind die mittelländischen und die spanischen Lagerstätten, unter denen Tafna in Afrika und Bilbao den ersten Platz behaupten. In grossen Massen tritt der Rotheisenstein am Lake Superior und am Missouri auf, dann in Nordafrika u. s. w.

Der Eisenglanz von Elba enthält nach Rammelsberg in grösseren Krystallen, neben reinem Eisenoxyd, höchstens 0,3 Proc. Titandioxyd oder auch bis zu 0,8 Proc. Eisenmonoxyd und 0,4 Proc. Magnesia, und in reinem Rotheisenerz vom Oberen See in Michigan fand Jordan nur 0,09 Proc. Kalk, 0,11 Proc. Magnesia und 0,28 Proc. unlöslichen Rückstand. Das zur Eisengewinnung benutzte Erz ist natürlich immer mehr oder weniger mit Gangart gemischt, wie die Analysen auf S. 666 zeigen.

(436) Brauneisenerz besteht aus Eisenhydroxyd und hat im reinen Zustande die Zusammensetzung $Fe_2O_3 + Fe_2(OH)_6 = 2\,Fe_2O_3 + 3\,H_2O$; man begreift aber unter diesem Namen oft sehr verschiedene Erze:

Rammelsberg unterscheidet z. B.:

Goethit . . . . $H_2Fe_2O_4 = \begin{cases} H_6Fe_2O_6 \\ 2\,Fe_2O_3 \end{cases}$,

Brauneisenstein, $H_6Fe_4O_9 = \begin{cases} H_6Fe_2O_6 \\ Fe_2O_3 \end{cases}$,

Erz von der Wölch (Lavanth.),

Erz von Botallack.

Die reinste Art ist dunkelbraun, feinfaserig und tritt gewöhnlich in traubenförmigen, nierenähnlichen oder stalaktitischen Gebilden auf und wird brauner Glaskopf genannt. Gewöhnlich aber findet sich das Erz in gelbbraunen, erdigen Massen als Brauneisenstein oder Limonit.

Die Brauneisenerze, welche im Allgemeinen leicht zu verschmelzen sind und gutes Gusseisen liefern, sind sehr verbreitet und kommen theils in besonderen Lagerstätten, theils mit anderen Eisenerzen zusammen vor, aus welchen sie durch die Wirkung der Atmosphäre sowie des Wassers entstanden sind. Der braune Glaskopf findet sich in den devonischen und anderen älteren Schichten, die unreineren Erze in den jüngeren Formationen; dieselben besitzen oft eine hellere Farbe und grösseren Wassergehalt; man nennt sie dann wohl auch Gelbeisenstein.

Das Brauneisenerz enthält gewöhnlich Kieselerde und Thon; wenn der letztere vorherrscht, so nennt man es thonigen Brauneisenstein oder Thoneisenstein; letzterer Name ist jedoch ungeeignet, da er eigentlich dem thonigen Spatheisenstein zukommt.

Das Raseneisenerz, das in der norddeutschen Ebene, in Skandinavien und Russland, Canada und anderen Tiefländern gefunden wird,

	Forest of Dean (A. Dick)	Reiches Erz von der Lahn	Reiches Erz von Hamm a. d. Sieg	Spanien (A. Baker)	Festes Erz von Hüggel bei Osnabrück	Minette von Kayl Luxemburg	Neumark (Rasenerz) (Karsten)	Zonhoven b. Hasselt (Rasenerz)	Smaland (Seeerz) (Svanberg)
Eisenoxyd	90,05	59,30	66,57	78,80	70,70	61,26	49,60	62,52	65,58
Manganoxyd	0,08	0,09	4,67	0,65	6,81	Spur	1,10	Spur	3,87
Thonerde	Spur	4,10	1,17	3,50	10,59	4,73	—	Spur	5,09
Kalk	0,06	0,63	0,65	Spur	1,39	12,82	1,40	Spur	0,82
Magnesia	0,20	0,25	0,03	Spur	0,78	1,77	—	Spur	0,15
Phosphorsäure	0,09	0,79	0,26	—	1,54	1,23	5,60	2,42	1,13
Schwefelsäure	Spur	—	—	0,07	—	—	—	Spur	Spur
Schwefelkies	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser etc.	9,22	13,10	10,54	11,65	n. b.	6,32	23,10	12,80	16,21
Organische Substanz	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure	1,07	21,93	16,53	5,55	6,43	7,87	19,20	21,49	7,15
	100,77	100,19	100,42	100,22	98,24	96,00 (unvollst.)	100,00	99,23	100,00

sowie das schwedische Seeerz, welches aus den dortigen Landseen aufgefischt wird, gehören ebenfalls zu dieser Gruppe und sind Gebilde der jüngsten geologischen Formation.

Die Tafel (S. 668) giebt eine kleine Zusammenstellung von Analysen, welche u. A. Durchschnittsanalysen von technisch wichtigen deutschen und anderen Brauneisensteinen enthält.

(437) Spatheisenstein besteht aus Eisencarbonat, $FeCO_3$, welches stets in Mischung mit den isomorphen Carbonaten des Mangans, Magnesiums oder Calciums vorkommt; er hat eine gelblichgraue bis braune Farbe und findet sich häufig in kugeligen oder nierenförmigen Massen mit faseriger Structur. Er kommt vorzugsweise in der devonischen Formation vor; einer der berühmtesten Fundorte ist der Erzberg in Steiermark, welcher jährlich gegen 200000000 kg Erz liefert, das zur Darstellung des berühmten steierischen Stahles dient. Er findet sich ebenfalls in grossen Mengen in Kärnthen, sowie in der Nähe von Siegen, welcher Bezirk an 1 Million Tonnen Eisenerze liefert, und wo der Stahlberg bei Müsen besonders bekannt war; auch kommt er an verschiedenen Orten in den französischen Alpen, weniger in England und anderen Ländern vor.

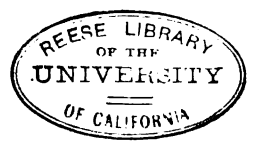
Der Thoneisenstein ist ein derber oder erdiger Eisenspath, welcher durch Thon, Mergel oder Sand verunreinigt ist. Er bildet ein wichtiges Material zur Gewinnung von Roheisen, da er in grossen Mengen in der Steinkohlenformation, seltener dagegen mit Braunkohle zusammen vorkommt; der meist schiefrige Eisenstein der Kohlenformation ist durch kohlige Beimischungen gewöhnlich mehr oder weniger dunkel gefärbt. Enthält er mehr als 10 Proc. Kohle, so nennt man ihn Kohleneisenstein (*black band*), welcher in Schichten mit Steinkohle vorkommt, und dessen Werth erst seit 60 Jahren anerkannt worden ist, wie in Schottland, dessen ausgedehnte Eisenindustrie auf dem Vorkommen der Kohleneisensteine beruht, die auch jetzt in Südwales, Westfalen u. s. w. ausgebeutet werden. Sehr wichtig ist in den letzten 30 Jahren der oolithische Thoneisenstein der Cleveland Hills bei Middlesbro geworden, von welchem jährlich über 2 Millionen Tonnen verarbeitet werden. (Siehe die Analysen auf S. 670.)

(438) Vor dem Verschmelzen werden die Erze erst verschiedenen Vorarbeiten unterworfen. Durch Zerkleinern mit Hämmern, Poch- oder Brechwerken bringt man sie auf die richtige Stückgrösse, scheidet schädliche Beimengungen, wie Phosphorit, Eisenkies, Schwerspath etc., möglichst ab und trennt etwa vorhandenen Thon, Sand oder Kalkstein durch Waschen und Schlämmen. Diese Vorarbeiten wurden früher in grösserem Umfange betrieben als jetzt, wo die Rücksicht auf die Marktpreise des Metalles dergleichen verbietet.

Nach geschehener Vorbereitung werden die Erze probirt, d. h. ihr Eisengehalt bestimmt, was früher immer auf trockenem Wege geschah;

	Spatheisenstein					Thoneisenstein			Kohleneisenstein
	Erzberg (Karsten)	Stahlberg (Schnabel)	Hüttenberg Kärnthen (Seeland)	Allevard Isère (Jordan)	Weardale (Tookey)	Clevelanderz Middlesbro	Westfälischer Blackband	Yorkshire (Spiller)	Schottland (Colquhoun)
Eisenmonoxyd	55,64	47,16	56,11	48,15	49,77	39,92	—	39,38	40,77
Eisensesquioxyd	—	—	—	—	0,81	3,60	41,45	1,24	2,72
Manganmonoxyd	2,80	10,61	Spur	3,02	1,93	0,95	—	0,95	—
Kalk	0,92	0,50	1,28	2,50	3,96	7,44	0,89	2,26	0,90
Magnesia	1,77	3,23	4,35	0,75	2,83	3,82	—	3,72	0,72
Kohlendioxyd	38,35	38,50	n. b.	n. b.[1]	37,20	n. b.	28,06	29,38	26,41
Phosphorpentoxyd	—	—	—	—	Spur	1,86	—	0,47	—
Schwefel	—	—	—	—	—	Spur[2]	Spur[4]	Spur	—
Wasser	—	—	0,43	40,49	0,04	—	0,18	2,09	1,00
Unlöslicher Rückstand	—	—	0,50	4,85	0,30	1,60[3]	3,02	20,17	10,10
Organische Substanz	—	—	—	—	3,12	—	23,58	0,54	17,38
	99,48	100,00	62,64 (unvollst.)	99,76	98,96	59,19 (s. u.)	97,18	100,20	100,00

[1]) Ist in den unter Wasser angeführten 40,49 Proc. enthalten. — [2]) 0,11 FeS_2. — [3]) Ausserdem sind noch bestimmt in Lösung: Kieselsäure 7,12, Thonerde 7,86. — [4]) 0,075 FeS_2.


REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

z

K
h
G
I
L
N

Fig. 154.

das gepulverte Erz wurde unter Zusatz von Flussspath, Kreide oder anderen Körpern, welche mit der gewöhnlich vorhandenen Kieselerde sich zu schmelzbaren Silicaten vereinigen, in einem feuerfesten Tiegel mit Kohlenpulver im Windofen erhitzt und so ein Regulus des Metalles erhalten, den man wog. Jetzt wendet man bei der Analyse fast immer den nassen Weg an, welcher später beschrieben wird.

Ausser den angedeuteten, an die Gewinnungsarbeiten sich anschliessenden mechanischen Vorbereitungsarbeiten gliedern sich unter Umständen solche auf chemischem Wege an, soweit sich dieselben bezahlt machen.

Man lässt nämlich manche Erze einfach abwittern, indem man sie Monate lang an der Luft liegen lässt, wodurch, namentlich durch Frost, eine Auflockerung eintritt und Sulfide zu Sulfaten oxydirt werden, die der Regen auswäscht oder die man durch Berieseln der Erze entfernt, wozu ausser einer grossen Bodenfläche auch noch reichliche Wassermengen vorhanden sein müssen. Andere Erze unterwirft man einem Brennprocesse unter Luftzutritt und röstet sie. Sollen sie dabei durch die Hitze nur aufgelockert werden, wie Rotheisenstein, oder will man dabei flüchtige Stoffe, wie gebundenes Wasser, Kohlendioxyd u. s. w., austreiben, so schichtet man sie in abwechselnden Lagen mit Brennmaterial in Haufen oder Schachtöfen. Es findet hierbei stets eine Oxydation der niederen Oxydationsstufen der Metalle statt, welche man durch reichliche Luftzufuhr, Anwendung geeigneter Gasfeuerungen u. s. w. befördern kann, die aber auch in den gewöhnlichen Oefen eintritt.

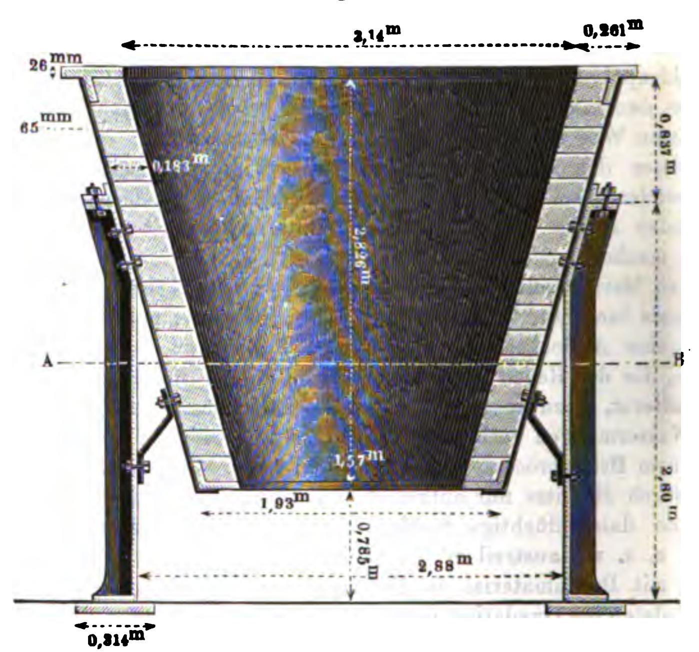
Ein solcher Röstofen mit reichlichem Luftzutritt, wie er z. B. für Spatheisenstein im Siegenschen angewandt wird, ist in Fig. 160 (a. f. S.) dargestellt und besteht in einem oben wie unten offenen conischen Schacht, der durch Eisenconstructionen über einer mit Platten belegten Sohle aufgehängt ist, und von einer ebenfalls höher gelegenen Bühne aus mit abwechselnden Erz- und Brennstoffmengen besetzt wird. Das geröstete Erz tritt am Fusse des Apparates nach allen Seiten sich ausbreitend aus und kann bequem gezogen werden.

Auf alpinen Hüttenwerken benutzt man zum Rösten der Spatheisensteine auch noch die Hochofengase selbst und giebt die noch heissen Erze im Hochofen auf, wodurch eine gewisse Wärmeersparniss hervorgerufen wird. Auch Magneteisensteine werden besonders in Schweden mit Hochofengasen abgeröstet, und geschieht das Rösten bei diesen Erzen vornehmlich, um Schwefel zu entfernen.

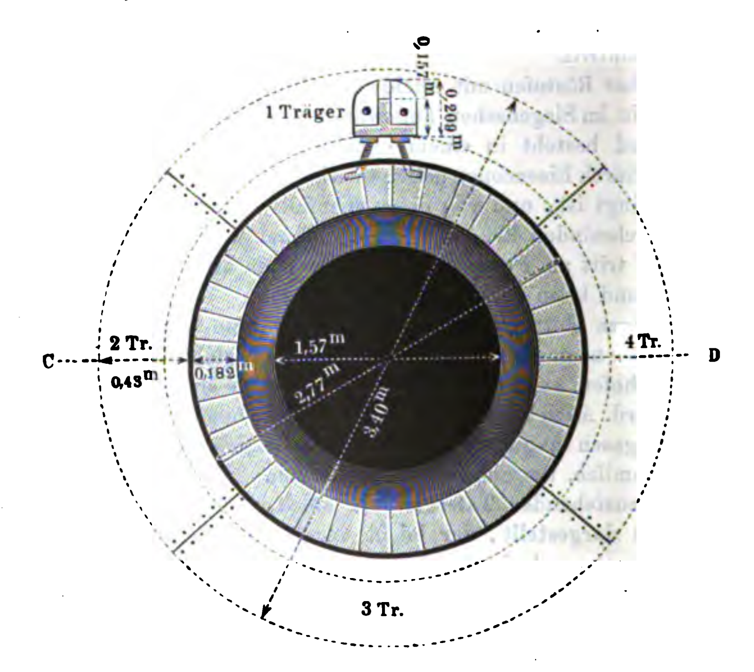
Auf nebenstehender Tafel ist ein solcher, von Westman construirter Ofen dargestellt, der leicht verständlich ist. Eine in der Fig. 153 erkennbare Aufzugsaufgabevorrichtung giebt das Erz bei *b* auf, von wo es in einen schwebenden Trichter *c* gleitet, um gleichmässig über den ganzen Ofen sich verbreiten zu können, was man durch die Oeffnung *d* auch noch bewirken oder unterstützen kann.



Fig. 160.

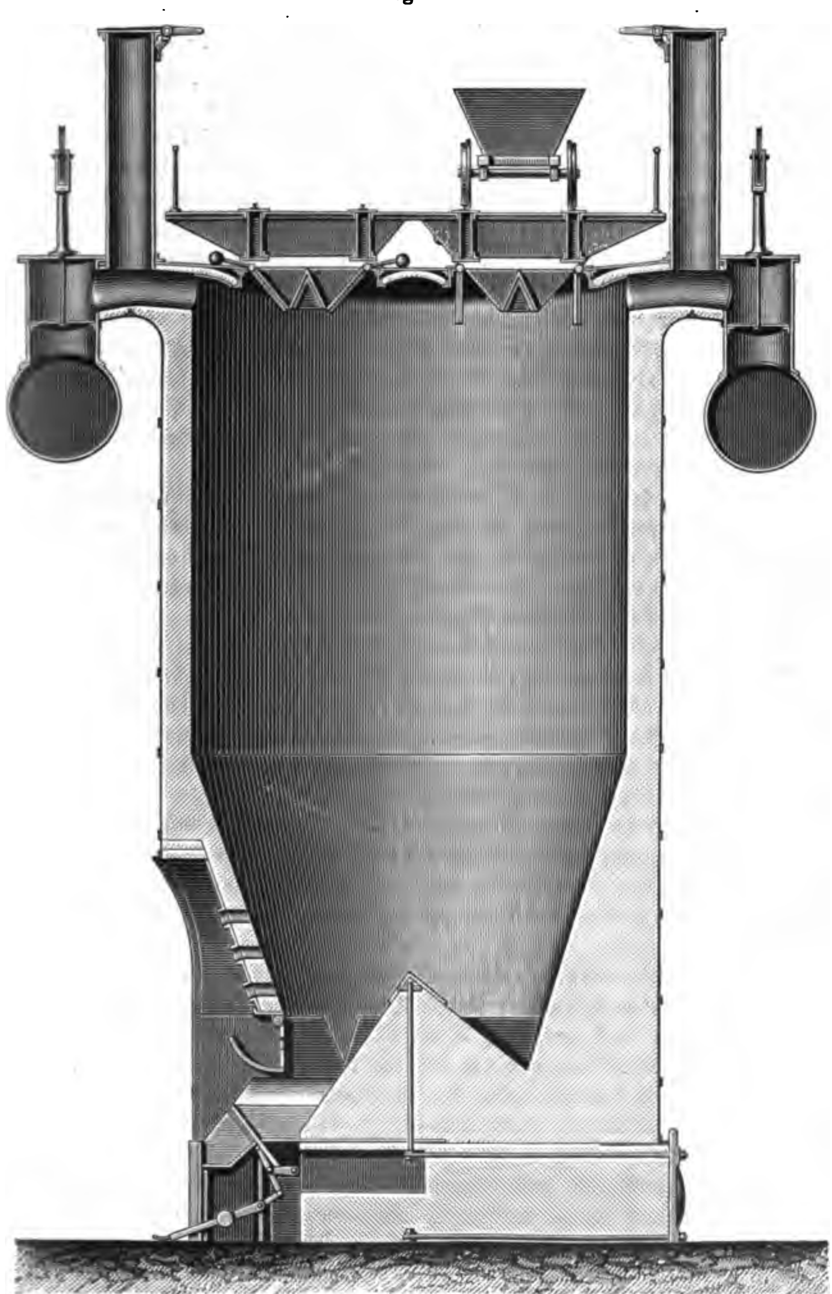


2,14 m
0,261 m
26 mm
65 mm
0,183 m
0,837 m
2,826 m
A
B
1,57 m
1,93 m
0,785 m
2,88 m
2,80 m
0,314 m



0,157 m
0,209 m
1 Träger
2 Tr.
C
0,43 m
0,182 m
1,57 m
2,77 m
3,40 m
4 Tr.
D
3 Tr.

Fig. 161.



Das Erz sinkt in dem nach unten sich erweiternden Schacht, der verschliessbare Gucklöcher *oo* hat, herunter, um bei *a* in den noch weiteren Theil einzutreten, wo das Gasfeuer wirksamer ist.

Dasselbe entwickelt sich in dem Fuchs *k* dadurch, dass das Gas, vom Hochofen herkommend, durch eine Leitung *ee*, um den Röstofen herumgeführt, durch zwölf Rohrstützen *g* in ebenso viel Oeffnungen *r* strömt und beim Eintritt in den Fuchs *k* mit Luft, sowohl von aussen her, als auch mit durch die Leitung *hh* eingeblasener und in dem eisernen Schachtträger vorgewärmter Luft zusammentrifft. Auch die herabsinkenden Erze geben ihre Wärme noch an die eintretende Luft ab. Die Wirkung des Gases kann sich ungestört abspielen.

Die über den erwähnten Füchsen vorhandenen Störöffnungen *l* und *m* sind nothwendig, um etwaige Sinterungen zu zerstören und das Niedersinken zu befördern. Zu diesem Zwecke soll auch die Erweiterung des untersten Schachtdrittels dienen, an das sich unmittelbar der Kühlraum mit sechs Ziehöffnungen *ii* schliesst, die nur durch das Haufwerk selbst verschlossen sind.

Schliesslich mag noch auf den grössten der bekannten Röstöfen hingewiesen werden, den die Fig. 161 (a. v. S.) wiedergiebt und der bei Middlesbro benutzt wird, um die Clevelanderze (S. 669) zu rösten, was mit Hülfe von minderwerthigen Koks und Kohlen unter Abführung der lästigen Röstgase durch Kamine geschieht.

Die Aufgabe- und die Entleerungseinrichtungen erklären sich von selbst, wenn man erwägt, dass der Boden eine dreieckige Pyramide darstellt, auf deren drei Flächen die Erze herabrutschen, wenn man den in der Zeichnung links erkennbaren Schieber aus der gezeichneten Stellung nach unten und zurück zieht, was durch Heben des Handgriffes am Gewichtshebel geschieht.

Auch die Gichtverschlüsse sind selbstthätig und öffnen sich nur, wenn eine Ladung Erz darauf geschüttet wird. Ein solcher Ofen kann den Bedarf eines dortigen Hochofens, ca. 200 Tonnen täglich, vorbereiten, doch hält man bei der grossen Anlage immer einige in Reserve.

(439) Eisendarstellung. Das Eisen wurde aus seinen Erzen von den ältesten Zeiten an durch Ausschmelzen in Oefen dargestellt. Die einfachste und ursprünglichste Form der Eisenöfen ist noch an der Westküste Indiens, sowie in Deccan, Orissa und Carnatic zu finden, während sie in Europa ganz verschwunden ist. Die Eisenschmelzer, welche einer niedrigen Kaste angehören, ziehen häufig von Ort zu Ort und bauen ihre einfachen Apparate da auf, wo die Erze, welche vorwiegend Magneteisen und Brauneisenstein sind, und Kohlen beschafft werden können. Diese indischen Oefen bestehen aus einem 0,6 bis 1,2 m hohen, runden Schacht, der unten 0,25 bis 0,3 m und oben 0,15 bis 0,3 m weit ist; derselbe ist aus Thon aufgebaut und besitzt unten zwei Oeffnungen, von welchen die eine zur Einführung des Gebläses

und die andere zum Abfluss der Schlacke, welche sich durch die im Erze vorhandenen erdigen Bestandtheile, vorwiegend Quarz und Silicate, bildet, dient. Die Blasebälge sind gewöhnlich aus Ziegenfell oder Büffelhäuten hergestellte Säcke mit einer Düse aus Bambusrohr. Nachdem der Ofen mit Kohlen angeheizt ist, werden abwechselnd Lagen von Holzkohlen und zerkleinertem Erz aufgegeben, bis man nach vier bis sechs Stunden einen 3 bis 15 kg schweren, porösen Eisenklumpen erhält, welcher unter dem Hammer ausgearbeitet wird.

In den mittleren und nordöstlichen Provinzen Indiens steht die industrielle Entwickelung höher, und man wendet dort Oefen an, welche den bei uns früher gebräuchlichen Apparaten gleichen. Diese Arbeiten liefern, wie auch die bereits eingegangenen europäischen Methoden, ein mehr oder minder schmiedbares Product, das unmittelbar zu Handelswaare ausgeschmiedet werden konnte.

Man führte diese „Rennarbeit“ (von rennen = rinnen, schmelzen) entweder in Herden aus und nannte sie dann Luppenfrischerei, oder man benutzte dazu Oefen, welche nach den in ihnen enthaltenen Eisenklumpen, Stück oder Wolf genannt, Stücköfen oder Wolfsöfen hiessen, aber schon den Uebergang zum Hochofen bildeten und zuweilen unreine Producte lieferten, die besonders gar gemacht werden mussten.

Die deutsche Luppenfrischerei, welche noch im letzten Jahrhundert in verschiedenen Theilen Deutschlands im Gebrauch war, wurde in einem von Eisenplatten oder Mauerwerk umgebenen Herde ausgeführt, welcher mit Kohlenklein ausgekleidet und durch leicht verschmelzbare Erze überzogen wurde. Nachdem der Herd mit glühenden Kohlen gefüllt war, wurde das Erz aufgegeben und nach und nach mehr Kohle und Erz zugesetzt, bis sich eine „Luppe“ von geeigneter Grösse, aus zusammengesinterten Metalltheilchen bestehend, gebildet hatte, welche dann ausgehoben und ausgehämmert wurde.

Die spanisch-französische Luppenfrischerei wurde in ähnlicher Weise noch vor Kurzem in den Pyrenäenländern betrieben. Die kleinsten Herde sind die catalonischen Feuer, welche in Catalonien und auch in einem Theile Südfrankreichs im Gebrauch standen und durch ein rohes Wassertrommelgebläse in Betrieb gesetzt wurden; in Navarra benutzte man grössere Herde, welche navarresische Feuer genannt wurden, und noch grösser waren die biscayischen Feuer, welche in Biscaya und einem Theile Navarras betrieben wurden.

Je nach der Grösse des Herdes verarbeitete man 3 bis 10 Centner Erz, wobei man das gleiche Gewicht oder etwas mehr Holzkohle verbrauchte und etwa 33 Proc. Eisen gewann. Die Erze waren theils Oxyde, besonders aber Brauneisenstein, seltener Eisenspath; die letzteren wurden zuerst geröstet, um Wasser oder Kohlendioxyd zu entfernen; man baute dann aus groben Stücken des Erzes dem Gebläse gegenüber eine Art Mauer auf, welche mit befeuchtetem Erzklein und

Kohlenpulver überdeckt wurde und füllte den Zwischenraum nach der Düse des Gebläses zu mit Holzkohlen; im Anfange liess man das Gebläse nur schwach gehen, wodurch das Kohlenoxyd, indem es die Erzwand durchdrang, die Oxyde reducirte, dann rückte man die Masse näher an das Gebläse, das man allmälig verstärkte, bis sich die Luppe gebildet hatte, welche man mit dem nächsten Feuer unter Schwanzhämmern ausschmiedete.

In ähnlicher Weise hatte man bis zur Neuzeit in Corsica den prachtvollen Eisenglanz von Elba und andere mittelländische Erze verarbeitet.

In den Luppenfeuern konnten nur reiche, leicht reducirbare Erze verwendet werden; ärmere Erze waren von der Benutzung ausgeschlossen, da bei ihnen zu viel Eisen in die Schlacken ging. Dies führte zur Anwendung niederer Schachtöfen, in welchen Erz und Kohlen, schichtenweise eingetragen, unter Anwendung des Gebläses reducirt wurden.

Die deutschen Stücköfen, welche in Inneröstérreich, Thüringen und an anderen Orten benutzt wurden, bestanden aus einem runden oder viereckigen Schacht, welcher eine Höhe von 2 bis 5 m hatte; in der Nähe des Lufteintrittes oder der Form waren sie etwa 0,8 bis 1,5 m weit, und an der oberen Oeffnung, der Gicht, etwas enger. Man erhielt dabei rohe Klumpen von 5 bis 8 Centnern, welche Stück oder Wolf genannt wurden, und die man, wie bereits angedeutet, in besonderen Feuern weiter verarbeitete.

In der früheren Zeit liess man nach jeder Schmelzung den Ofen erkalten; später setzte man den Betrieb einige Tage und länger fort und kam schliesslich durch weitere Erhöhung des Schachtes und andere Veränderungen zum eigentlichen Hochofenbetrieb.

Der Hochofen, mit dessen Anwendung eine neue Periode in der Eisenindustrie beginnt, da nun ein ununterbrochener Betrieb möglich wurde, bei dem man aber ein anderes Product als früher, nämlich das durch Aufnahme von fremden Stoffen, in erster Linie Kohlenstoff, dann Silicium, Phosphor und Schwefel, leicht schmelzbar gewordene Eisen, Roh- oder Gusseisen gewann, scheint im 15. Jahrhundert am Niederrhein zuerst benutzt worden zu sein und verbreitete sich von da nach anderen Gegenden. Agricola beschreibt zwar nur die älteren Vorrichtungen; aber er erwähnt, dass das aus den Erzen erhaltene Eisen schmelzbar ist und durch Frischen in schmiedbares Eisen verwandelt werden kann.

Eisenschmelzöfen sind auch in England und an anderen Orten schon früh im Gebrauch gewesen, da 1543 dort eiserne Kanonen gegossen wurden. Die gesteigerte Production Englands lichtete, wie überall, die Wälder rasch, und unter Königin Elisabeth wurde durch einen Regierungsact die Verwendung der Holzkohle bedeutend beschränkt, weshalb man sich nach einem Ersatz umsehen musste, den man in verkohlter Steinkohle oder Koks fand; in Deutschland kam der erste Koks-

hochofen 1796 in Gleiwitz (Oberschlesien) in Betrieb. Erst weit später entstanden Kokshochöfen am Niederrhein, in Belgien, Frankreich und anderen Gegenden des Continents.

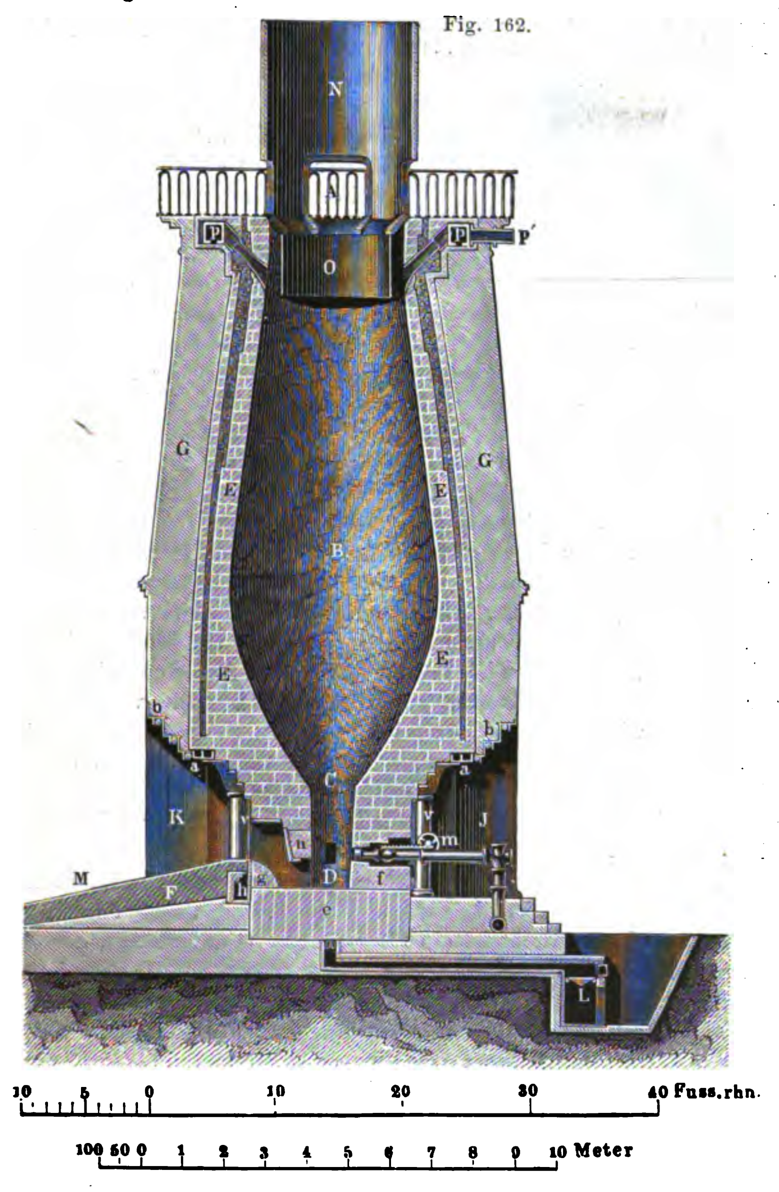
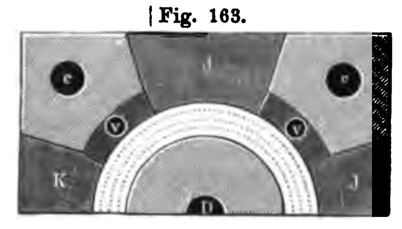


Fig. 162.

Der Schacht des gewöhnlichen Eisenhochofens besitzt einen kreisrunden Querdurchschnitt und erweitert sich von der oberen Oeffnung,

Gicht (von „Geben") genannt, nach unten, zieht sich dann zusammen und geht mittelst der sich langsam zusammenziehenden „Rast" in den eigentlichen Schmelzraum, das „Gestell" (franz. *creuset* oder Tiegel) über, in dessen untersten Theil, oft „Herd" genannt, sich das Gusseisen und die Schlacken ansammeln. Fig. 162 (a. v. S.) u. 163 zeigen die Einrichtung eines älteren rheinischen Koksofens.

Fig. 163.



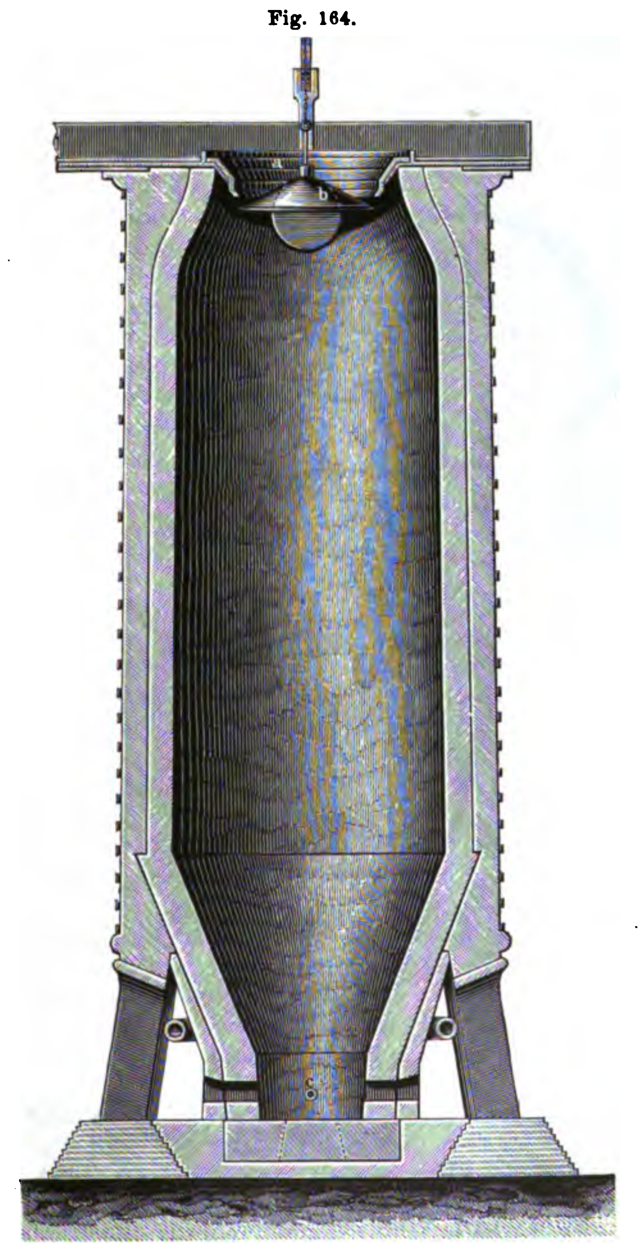
Der Ofenschacht *ABCD* ist 50 Fuss hoch; die Gicht *A* hat einen Durchmesser von 10 Fuss; der Ofen erweitert sich von da bis zum Kohlensack *B* auf 16 Fuss, zieht sich dann zusammen und endet mit dem oben 4 Fuss weiten Gestell *CD*, welches mit drei Formen zum Einblasen des Windes versehen ist und in den Herd mündet. Der Kernschacht des Ofens *E* ist aus feuerfesten Steinen aufgeführt und vom Rohschacht oder Mantel *G*, welcher aus gewöhnlichen Steinen aufgemauert wird, umgeben. In den Ecken desselben gehen Canäle *c* bis zum Gichtplateau hinauf, welche mit der Feuerung *L* in Verbindung stehen und die Enden kleiner, in der Ofenwand angebrachter Abzugscanäle, die in der Zeichnung nicht angegeben sind, aufnehmen. Der Zweck dieser Einrichtung ist, den Ofen gut auszutrocknen, ehe er in Betrieb gesetzt wird. Der Herd besteht aus grossen, feuerfesten Steinen und ist nach der Arbeitsöffnung hin durch den Wallstein *g* begrenzt, welcher auf der einen Seite an den Backsteinen anliegt; auf der anderen dagegen bleibt ein Schlitz mit einer Stichöffnung, die gewöhnlich geschlossen und nur geöffnet wird, wenn der Herd mit geschmolzenem Eisen gefüllt ist. Die vordere Seite des Herdes wird von dem Tümpel *n* begrenzt, so dass zwischen ihm und dem Wallsteine eine grosse, spaltartige Oeffnung bleibt, aus der die Schlacken über die Schlackentrift *M* abfliessen; dieselbe ist durch eine gusseiserne Platte *F*, die Schlackenleiste, nach der Stichöffnung hinzu begrenzt.

Ueber der Ofengicht befindet sich der eiserne Gichtmantel *N*, durch dessen Oeffnungen die Erze und das Brennmaterial eingetragen werden, und in der Gicht ist ein Blechcylinder *O* aufgehängt, der oben fest anschliesst; die brennbaren Gase, welche in dem mit der Beschickung angefüllten Cylinder einen Widerstand erfahren, gehen zum Theil in den ausserhalb befindlichen ringförmigen Raum und werden von da durch *p* und *p'* zur weiteren Verwendung abgeführt.

Die neueren Hochöfen werden viel grösser und leichter im Mauerwerk gebaut als die älteren, und grösstentheils aus feuerfesten Steinen aufgeführt, welche in für die verschiedenen Theile des Ofens passender Weise geformt sind. Fig. 164 zeigt einen solchen Hochofen, welcher in Cumberland und an anderen Orten betrieben wird. Derselbe ist mit einfachem Gichtenverschluss versehen, um die unverbrannten Gase

ableiten zu können, welche zur Erhitzung des Gebläsewindes und anderen Zwecken dienen. Der Verschluss besteht aus dem eisernen Trichter *a*, der durch Kegel *b* verschlossen ist; der letztere hängt an

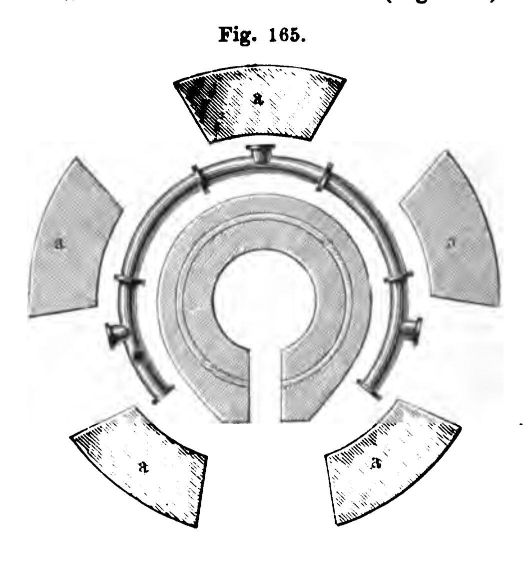
Fig. 164.



einer Kette, so dass bei seinem Herabsenken sich eine ringförmige Oeffnung bildet, durch welche die Schmelzmaterialien in den Ofen fallen.

Fig. 165 stellt den Horizontaldurchschnitt unmittelbar über den Windeinlässen dar und zeigt, dass das Mauerwerk auf fünf Pfeilern ruht. Dadurch ist das früher (Fig. 163) bis auf die vier Arbeitsöffnungen fest in das Rauchgemäuer eingebaute Gestell allerseits freigelegt und zugänglich gemacht, was beim Eintreten von Störungen, wo man zeitweilig genöthigt ist, in das Innere des Gestelles einzudringen, sehr wichtig ist.

Fig. 165.



Die Pfeiler *a* (siehe die Grundrissfigur 165) werden vielfach, um die Zugänglichkeit zu erhöhen, aus Gusseisen gemacht und in Form von Säulen und Stützen, welche oben einen Rippenplattenkranz tragen.

Auf der letzteren setzen sich unmittelbar die Schächte auf und das Ganze umgiebt, wie Fig. 166 zeigt, ein Blechmantel, der gestattet, die Gichtbühne bequem und unabhängig vom Mauerwerk anzubringen. Durch Anbringen von starken Blechconsolen kann man die Bühne gross genug gestalten, um eine grössere Anzahl von Aufgabewagen darauf zu vereinigen und freie Bewegung derselben zu gestatten.

Einen anderen Ofen von noch neuerer Construction, welcher von einer der um Middlesbro on Tees herum angesiedelten Hüttengesellschaften, der Ayesome Co., erbaut worden ist und betrieben wird, ist im Längsschnitt in Fig. 167 (S. 682) dargestellt.

Der Ofen, in Steinen erbaut und mit Reifen (die in der Zeichnung weggelassen sind) verankert und gebunden wie der Ofen in Fig. 164, hat weit über 20 m Höhe und gehört zu den leistungsfähigsten Oefen des Bezirkes, welcher bekanntlich mit armen und sehr strengflüssigen Erzen arbeitet, den früher in ihrer Zusammensetzung gekennzeichneten Thoneisensteinen der Cleveland Hills.

Das Gestell ist nicht so zugänglich, wie bei dem vorher beschriebenen Ofen; der Betrieb aber auch einfacher und gleichmässiger, weil Jahr aus Jahr ein mit demselben Rohmaterial gearbeitet und vorwiegend eine Sorte Roheisen gemacht wird.

Bei allen Hochöfen wird die durch Gebläse aufgesaugte und zu-

sammengepresste Verbrennungsluft in das Gestell eingeführt, so dass unter den Einmündungsstellen der Formen nur noch Raum für eine gewisse Menge Metall und Schlacke bleibt, welche zeitweilig durch Ablassen und Abstechen entfernt werden müssen.

Fig. 166.

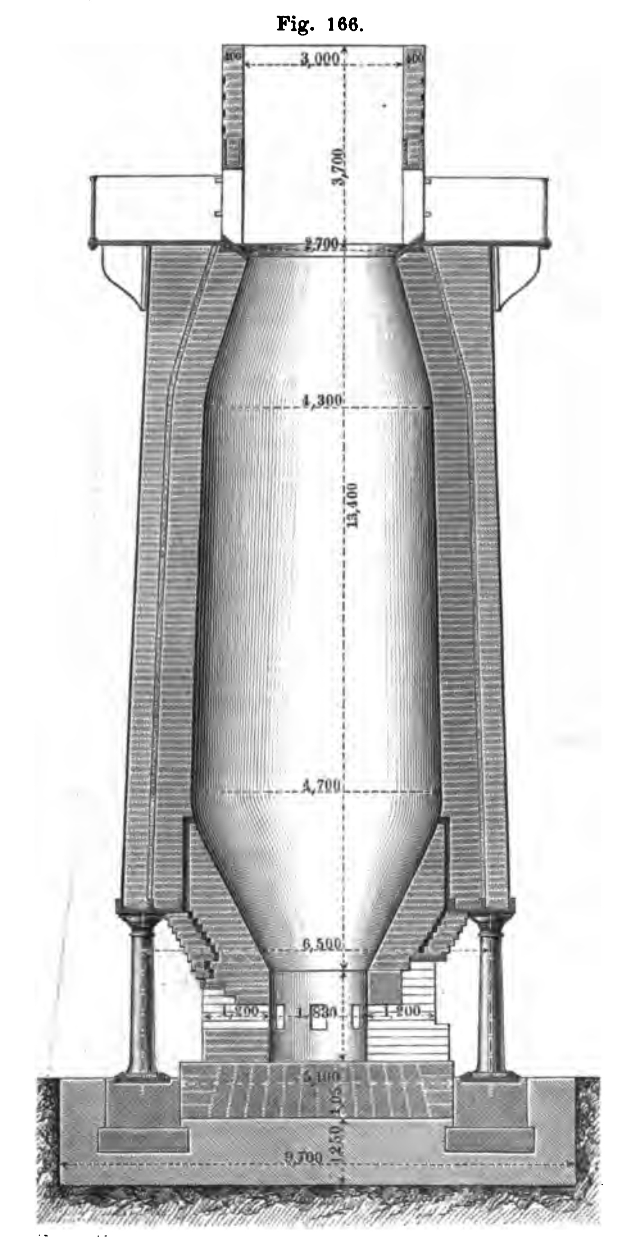
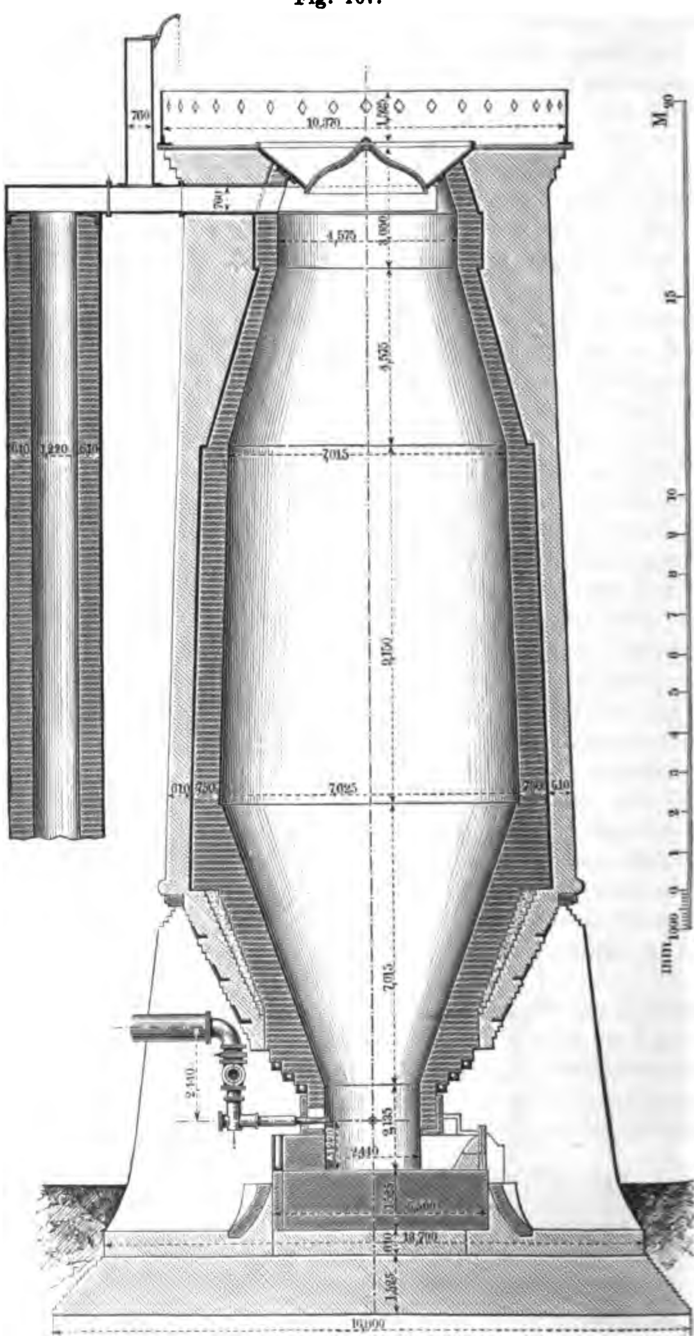


Fig. 167.



Die Gebläseluft, die vor längerer Zeit mit der gewöhnlichen Temperatur in den Ofen gelangte, wird heute allgemein vorgewärmt und nutzt man dadurch und auch durch Kesselheizungen den Gehalt der Gichtgase an brennbaren Elementen (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff) am besten aus.

Man benutzt zum Erhitzen des Windes fast ausschliesslich nur noch Regenerativapparate, d. h. mit Steinzügen ausgesetzte Apparate, die wechselweise mit dem Gase geheizt und von dem Winde durchströmt werden.

Die verbreitetste Construction ist der Cowper'sche Apparat, dem der viel früher gebrauchte Whitwellapparat den Platz räumen musste. Nur selten findet man noch einfache Röhrenapparate aus Gusseisen, deren Leistung höchstens bis 600° gehen kann, während die steinernen Apparate 700 bis 800° erreichen.

Die Grösse und Gestalt der Hochöfen war und ist noch jetzt sehr wechselnd. Bei Holzkohlenfeuerung, welche früher allgemein angewendet wurde und auch jetzt noch in holzreichen Ländern, wie im Siegener Land, Harz, Innerösterreich, Schweden und Russland benutzt wird, da sie ein zur Darstellung von feinem Eisendraht und anderen, aus gutem Schmiedeeisen oder Stahl bestehenden Gegenständen sehr geeignetes Rohmaterial liefern, ist der Ofen gewöhnlich nur 7 bis 10 m hoch. Beim Massenbetriebe aber wendet man Koks, Anthracit oder anthracitartige Steinkohle an und die Höhe und der Rauminhalt gehen alsdann bis 25 m bezw. 1200 cbm und richten sich meist nach der Menge des Eisens, welche in einer gewissen Zeit gewonnen werden soll. Doch ist diese Grösse auch wieder von der Betriebsenergie abhängig, die wiederum bis zu einer sehr hohen Grenze beliebig gesteigert werden kann. Zahlen beweisen dies am besten.

Vor 40 Jahren producirte ein oberschlesischer Hochofen täglich 7, ein niederrheinischer etwa 35 Tonnen; heute bezw. 50 bis 60 und 100 bis 150 Tonnen und mehr.

Der Rauminhalt ist dabei von 150 bis 300 cbm gewachsen, welche Ziffer man nicht überschreitet, seit man weiss, dass die Production nur innerhalb dieser Grenzen dem Rauminhalte proportional wächst. Nach Lowhian Bell erzeugten die kleineren vor 1853 im Clevelandbezirke gebräuchlichen Oefen auf je 5,4 cbm Rauminhalt eine Tonne Eisen innerhalb 24 Stunden, während die neueren grösseren Oefen auf den gleichen Raum nur halb so viel produciren, weshalb man jetzt geneigt ist, die Oefen, statt weiter zu vergrössern, eher kleiner zu bauen.

Um einen neu gebauten Ofen in Betrieb zu setzen, erwärmt man ihn erst allmälig durch ein kleines Feuer, giebt dann Koks auf und darüber dann regelmässige Lagen von Erz, Zuschlag und Brennmaterial. Die Zuschläge richten sich nach der Natur des Erzes; wenn, wie es meist der Fall ist, die Gangart Kieselerde oder Thon ist, so setzt man Kalk zu; umgekehrt nimmt man bei kalkhaltigen Erzen

Thon oder andere kieselreiche Mineralien, wie Feldspath, Augit, Thonschiefer, seltener reinen Quarz; in manchen Fällen ist es zweckmässig, einen Zuschlag von Mergel oder Flussspath zu machen. Der Zweck der Zuschläge ist, die erdigen Bestandtheile der Erze zu neutralisiren und in einer Schlacke zu vereinigen, welche gleichzeitig das metallische Eisen vor der Oxydation schützt, weshalb man auch bei sehr reichen Erzen, die wenig oder keine erdigen Bestandtheile haben, für Schlacke sorgen muss. Ausserdem regelt man durch die beliebig veränderliche Zusammensetzung der Schlacke die Temperatur des Ofens je nach der zu erblasenden Eisensorte und dem Verhalten der Erze. Bei schwer reducirbaren Erzen bedarf man z. B. einer strenger flüssigen Schlacke, als bei leicht reducirbaren, damit kein Eisen unnöthiger Weise mit verschlackt wird.

Wenn der Ofen in Gang gesetzt ist, giebt man durch die Gichtöffnung in regelmässigen Zwischenräumen die weitere Beschickung auf und sucht durch passende Regulirung des Verhältnisses zwischen Brennmaterial, Erz, Zuschlag, der Windmenge u. s. w. einen normalen Betrieb oder Gargang zu erzielen, bei dem unter Anwendung von möglichst wenig Brennmaterial die gewünschte Sorte Roheisen erhalten wird. Bei unrichtiger Beschickung oder in Folge von Temperaturerniedrigung, sowie, wenn die Windmenge nicht richtig gewählt ist, kann Rohgang eintreten, wobei grössere Mengen von Eisen unreducirt bleiben und verschlackt werden; man muss dann die Ursache desselben ermitteln und durch passende Abänderungen suchen, wieder Gargang herzustellen.

Dasselbe muss geschehen, wenn bei Ueberhitzung des Ofens ein sogenannter übergarer Gang eintritt, wobei unter grösserem Verbrauch von Brennmaterialien ein sehr silicium- und graphithaltiges und nur für wenige Zwecke geeignetes Roheisen erhalten wird.

Während die Aufgeber den Ofen mit den nöthigen Rohmaterialien versehen, sind die Schmelzer am Herde damit beschäftigt, die Schlacken und das Roheisen regelmässig zu entfernen. Sowie die ersteren über den Wallstein emporsteigen, befördert man, wenn nöthig, das Herabfliessen durch Krücken und lässt sie über die Schlackentrift in die Schlackenwagen fliessen, um sie wegzuschaffen. Die meisten Hochöfen werden aber jetzt mit „geschlossener Brust“, d. h. ohne Vorherd und Wallstein betrieben, und legt man dann eine mit Wasserkühlung versehene Schlackenform ein, durch welche die Schlacke ablaufen kann. Das Roheisen wird, wenn sich genug im Herde gesammelt hat, abgestochen und entweder unmittelbar zu Güssen verwendet, gewöhnlich aber in Formen aus Sand oder aus Gusseisen, die mit Kalkmilch ausgestrichen sind, abgeleitet. Man reinigt dann bei Oefen mit Vorherd den Herd mit Eisenstangen sorgfältig von etwaigen Ansätzen, verschliesst die Stichöffnung, zieht die Kohlen nach vorn, bedeckt den Vorherd mit Gestübbe und lässt das unterdess abgestellte Gebläse wieder an.

Ist der Ofenschacht nach längerer Dauer der Campagne so schadhaft geworden, dass er nicht zu repariren ist und namentlich zu sehr ausgefressen, um noch vortheilhaft betrieben werden zu können, so schreitet man zum Ausblasen des Ofens und giebt einige Gichten leicht flüssiger Schlacken oder gewöhnlichen Kalkstein gleichmässig gepocht auf, lässt sie herabgehen, und sobald die letzten das Gebläse passirt haben, stellt man es ab. Die Schmelzcampagnen sind bei verschiedenen Oefen sehr verschieden und dauern von 2 bis 15 und selbst mehr Jahren. Die heutigen Grossöfen werden selten länger als sechs Jahre betrieben, weil bei sehr ausgeweiteten Oefen der Kohlenverbrauch zu sehr steigt.

(440) Ueber die chemischen Vorgänge, welche im Hochofen stattfinden, sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, ohne alle streitigen Punkte aufzuklären.

Das durch die Gebläseluft angefachte Brennmaterial verbrennt vielleicht zunächst zu Kohlendioxyd, welches mit glühendem Kohlenstoff in Berührung in Kohlenmonoxyd übergeht, wenn nicht, was nach neuesten Untersuchungen wahrscheinlich ist, sich sofort nur Monoxyd bildet, da die Verbrennung in sehr hoher Temperatur stattfindet.

Das Kohlenoxyd reducirt, indem es dem nach und nach herabsteigenden Erz entgegentritt, dasselbe zu schwammigem Eisen, welches in den noch ungeschmolzenen erdigen Bestandtheilen des Erzes vertheilt bleibt. Die Reductionszone liegt je nach der Natur der Erze und dem Gange des Ofens höher oder tiefer und hat deshalb eine Temperatur, welche zwischen 300 bis 900° schwankt. Je poröser die Erze sind, je mehr Kohlenoxyd vorhanden und je höher die Temperatur, um so schneller findet die Reduction statt. In der Nähe des Kohlensackes steigt die Temperatur auf gegen 900° und hier nimmt das fein vertheilte Eisen Kohlenstoff auf und sättigt sich damit.

Ausser Kohlenstoff nimmt das Eisen Schwefel aus den Erzen und den Brennstoffen auf, während vorhandene Phosphorsäure erst später reducirt wird, und noch später Silicium, Mangan und andere Elemente in das Eisen übergehen.

An diesen Reductionsvorgängen, wie auch an dem der Eisenverbindungen selbst, ist höchst wahrscheinlich auch der feste Kohlenstoff im glühenden Brennstoffe betheiligt, der sich dabei, der hohen Temperatur des Raumes entsprechend, in Kohlenoxyd umsetzt nach der Relation

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO,$$

die leicht erkennen lässt, dass hierbei ein grösserer Aufwand an Wärme stattfindet, als bei dem als normal angesehenen Vorgang

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2.$$

Man beurtheilt die ganze Frage der Wärmeerzeugung am besten nach der Zusammensetzung der Gichtgase, und besonders nach dem Verhältnisse $CO_2 : CO$ in denselben. Selbstverständlich kann man nur die Zusammensetzung der abziehenden Gase, nicht die der Gase an irgend einer anderen Stelle des Hochofens dabei berücksichtigen. Da alle die Gase die Gicht, bezw. die Gasleitung in sehr verschiedener Zusammensetzung erreichen, je nachdem sie aus der Mitte oder vom Rande stammen, so muss ihre Mischung vollendet sein, wenn die Probe genommen werden soll, die man untersuchen will.

Die Gichtgase enthalten ausser den beiden Oxyden des Kohlenstoffs noch den Stickstoff der Luft, Wasserstoff, welcher durch Reduction des vorhandenen Wasserdampfes entsteht, sowie Kohlenwasserstoffe und manchmal kleine Mengen von Cyan.

Die Kohlung des Eisens wird nach Einigen weniger durch diese kohlenstoffhaltigen Gase bewirkt, als vielmehr durch Dämpfe von Cyaniden der Alkalimetalle, deren Bildung leicht verständlich ist, da die Erze oder Zuschläge stets Alkalien enthalten. Auch fein vertheilter fester Kohlenstoff scheint an der Kohlung theilzunehmen; derselbe entsteht nach Cailletet[1]) u. A. durch Dissociation des Kohlendioxyds im heissesten Theile des Ofens.

Die Bestandtheile der in den verschiedenen Theilen des Ofens enthaltenen Gase sind von verschiedenen Chemikern wiederholt bestimmt worden. Die folgenden Beispiele geben ein Bild der wechselnden Zusammensetzung:

Holzkohlenofen zu Veckerhagen bei Cassel;
Höhe 5,97 m (Bunsen):

Tiefe unter der Gicht	0,86	2,59	4,32
Stickstoff	62,34	63,89	64,58
Kohlendioxyd . . .	8,77	3,60	5,97
Kohlenmonoxyd . .	24,20	29,27	26,51
Sumpfgas	3,36	1,08	1,88
Wasserstoff	1,33	2,17	1,06
	100,00	100,00	100,00

Koksofen zu Seraing in Belgien; Höhe 14,43 m (Ebelmen):

Tiefe unter der Gicht	0,30	3,05	13,71
Stickstoff	57,06	61,67	54,63
Kohlendioxyd . . .	11,39	1,08	—
Kohlenmonoxyd . .	28,61	35,20	45,05
Sumpfgas	0,20	0,33	0,07
Wasserstoff	2,74	1,72	0,25
	100,00	100,00	100,00

[1]) Compt. rend. 62, 891.



Steinkohlenofen zu Alfreton in Derbyshire;
Höhe 11 m (Bunsen und Playfair):

Tiefe unter der Gicht	1,52	5,18	10,36
Stickstoff	55,35	55,49	58,05
Kohlendioxyd . . .	7,77	12,43	—
Kohlenmonoxyd . .	25,97	18,77	37,43
Sumpfgas	3,75	4,31	—
Wasserstoff	6,73	7,62	3,18
Oelbildendes Gas . .	0,43	1,38	—
Cyan	—	—	1,34
	100,00	100,00	100,00

Als mittlere Zusammensetzung der Gichtgase nimmt man heute an:

54 bis 66,	im Mittel 60	Vol.-Proc.	N
21 „ 31,	„ „ 26	„	CO
7 „ 19,	„ „ 13	„	CO_2
	Zusammen 99	Vol.-Proc.	

Der Rest besteht aus geringen Mengen von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, deren Wärmeleistung als ohne Belang vernachlässigt wird.

Das Verhältniss der beiden Kohlenoxyde ist folglich nahezu 0,81, ein Werth, der in der Praxis nicht immer erreicht wird, sondern oft bis 0,44 herabgeht.

Im Allgemeinen fällt der Ausdruck $\frac{CO_2}{CO}$ mit steigendem Graphit- und Siliciumgehalt des Roheisens.

Je heisser ein Ofen geht, desto grösser ist der Antheil des CO an der Gaszusammensetzung. Nach Untersuchungen von Jaumain schwankt das Verhältniss $\frac{CO_2}{CO}$ zwischen 0,41 und 0,98, je nachdem die Gase in der Mitte des Hochofens oder am Rande abgesaugt wurden. Die Temperaturen bewegten sich dabei zwischen 380° (am Rande) und 480° (in der Mitte) [1]).

Die Gase enthalten auch Flugstaub, der nach verschiedenen Untersuchungen 12 bis 105 Kilo pro Tonne Roheisenproduction betragen kann und mit der Temperatur des Ofens wächst.

Analysen desselben ergaben ausser den gewöhnlichen Erzen und Metallantheilen noch bis über 30 Proc. Alkalien.

In manchen Bezirken enthält der Staub namhafte Mengen Zinkoxyd (bis 30 Proc. in Oberschlesien), die sich neben anderen Bestandtheilen condensiren.

Während der Campagne bilden sich ausserdem in den verschiedenen

[1]) Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten. Bd. II, S. 348 f.

Theilen des Ofens derbe, krystallinische oder krystallisirte Ansätze, welche Ofenbrüche genannt werden. Dieselben sind theils Metalle, wie Blei oder Zink, theils Legirungen oder Nichtmetalle, wie Graphit, Schwefel u. s. w., sowie verschiedene Verbindungen, als Sulfide, Oxyde, Carbonate, Cyanide, Silicate u. s. w.

(441) Das Product des Hochofens, das Roheisen, zerfällt in zwei Hauptgruppen, weisses Roheisen und graues Roheisen (oder Gusseisen), von denen eine jede wieder verschiedene Untergruppen einschliesst. Das weisse Roheisen enthält den meisten Kohlenstoff chemisch gebunden; löst man es in Salzsäure oder Schwefelsäure auf, so bilden sich verschiedene Kohlenwasserstoffe, welche dem Wasserstoffe einen übeln Geruch ertheilen. Das graue Roheisen enthält neben chemisch gebundenem Kohlenstoff auch Graphit, welcher beim Auflösen in Säuren zurückbleibt, was schon Bergman erkannte, und Guyton de Morveau zeigte dann, dass sich Gusseisen bildet, wenn man Schmiedeeisen mit Diamantpulver glüht. Dass es ausser Graphit auch gebundenen Kohlenstoff enthält, wurde von Karsten nachgewiesen.

Spiegeleisen enthält 3,5 bis 6 Proc. gebundenen Kohlenstoff, mehr oder weniger Mangan, ist arm an Schwefel und Silicium, hat ein grossblätteriges, krystallinisches Gefüge und eine silberweisse Farbe. Sein specifisches Gewicht ist 7,6 bis 7,7; es ist sehr hart und spröde und eignet sich neben anderen Arten des weissen Roheisens vorzüglich zur Stahlfabrikation, weshalb es auch Rohstahleisen genannt wird. Es bildet sich aus manganhaltigen Erzen bei kalkreicher Beschickung und hoher Temperatur; das Mangan hat nämlich die Eigenschaft, die Aufnahme von Kohlenstoff durch das Eisen zu begünstigen.

Bei einem grossen Mangangehalte nimmt das Roheisen eine blätterig-körnige, krystallinische Structur an; eine solche Legirung, welche Ferromangan genannt wird, stellt man jetzt in Hochöfen dar und benutzt sie bei der Darstellung von Stahl und Flusseisen. Die folgenden Analysen geben ein Bild der Zusammensetzung des Spiegeleisens und Ferromangans:

	Spiegeleisen			
	Siegen	Duisburg	Oberhausen Durchschnittswerthe	Dannemora
Eisen	88,56	76,030	—	92,906
Mangan	5,75	18,700	8,0 bis 22,00	1,987
Kohlenstoff . . .	5,04	4,770	4,0 „ 5,0	4,809
Silicium	0,41	0,090	0,2 „ 0,6	0,176
Schwefel . . .	0,08	0,012	Spur	Spur
Phosphor . . .	—	0,280	0,1 bis 0,15	0,122
Kupfer	0,16	0,118	0,15 bis 0,25	—
	100,00	100,000	100,00	100,000

	Ferromangan		
	Prieger	Seraing	Terrenoire (Frankreich)
Eisen	19,14	51,98	8,25
Mangan	72,72	40,45	85,50
Kohlenstoff . . .	7,15	5,40	6,62
Silicium	0,87	1,86	0,093
Schwefel . . .	0,02	0,21	—
Phosphor . . .	0,07	0,10	0,145
Kupfer	—	—	—
	100,00	100,00	100,00

Die Schlacken des Spiegeleisens sind reich an Mangan und Calcium.

Weissstrahliges Eisen, blumige oder luckige Flossen enthalten meist weniger Kohlenstoff als Spiegeleisen und bilden sich, wenn leicht reducirbare und leicht flüssige Erze in niedrigen Oefen verarbeitet werden, und durch verschiedene Ursachen die Temperatur nicht hoch genug zur vollständigen Kohlung ist. Auch können ähnliche Producte entstehen, wenn leicht und schwer reducirbare Erze mit einander verschmolzen werden, wobei die letzteren im Gestell selbst reducirt werden, ohne dass Kohlung möglich ist. Weissstrahl nennt man auch jedes unvollkommen krystallisirte Spiegeleisen und es ist alsdann nahezu ebenso kohlenstoffreich. Das unvollkommen gekohlte Roheisen (blumige oder luckige Flossen) ist gewöhnlich streng- und daher dickflüssiger als Spiegeleisen und bei seinem Erkalten hinterlassen entweichende Gase Blasenräume oder Lucken.

Es eignet sich besonders zur Darstellung von Schmiedeeisen. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Analysen:

	Strahliges Eisen		Kleinluckige Flossen von Eisenerz
	Neuberg	Durham	
Eisen	94,205	93,183	96,189
Mangan	1,820	2,370	0,453
Kohlenstoff	3,123	4,100	3,009
Silicium	0,616	0,230	0,265
Schwefel	0,045	0,030	0,011
Phosphor	0,036	0,073	0,073
Kupfer	0,155	0,014	—
	100,000	100,000	100,000

Die Schlacken dieses Weisseisens enthalten oft viel Mangan und weniger Calcium als die des Spiegeleisens.

Das gewöhnliche weisse Roheisen erbläst man ähnlich wie das Spiegeleisen, aber aus unreineren Materialien, deren Gehalt an Schwefel und Phosphor, sowie auch die später geschehende Siliciumaufnahme die vollständige Kohlung verhindert. Es schmilzt dünnflüssiger ein als die vorher beschriebenen Arten, giebt aber stumpfe

Güsse. Es bildete früher das hauptsächliche Material für den Puddelprocess und wurde oft, z. B in Belgien, in zwei Spielarten erblasen: Siliciumreicher und phosphorärmer und umgekehrt, jenes für Sehne und dieses für Korn bestimmt.

Am Niederrhein galt als Durchschnittszusammensetzung für

besseres Weisseisen (Weissstrahl) 2,6 bis 3,0 C, 0,06 bis 0,1 S, 0,6 bis 0,8 P, 0,2 bis 0,3 Si, 2,5 bis 3 Mn.

gewöhnliches Weisseisen (Puddeleisen) 2,0 bis 2,5 C, 0,3 bis 0,5 S und 0,9 bis 1,3 P und 0,3 bis 0,5 Si und 0,5 bis 0,8 Mn.

Seit der Erfindung des Thomasprocesses hat das gewöhnliche weisse Eisen seine Bedeutung verloren und nur die zu dem genannten Verfahren brauchbaren Sorten beanspruchen die Aufmerksamkeit des Fachmannes. Ein sehr normales Thomasroheisen ist das in Gross Ilsede bei Peine erblasene, dessen Zusammensetzung aus nachstehenden Analysen hervorgeht:

	Fe	C	S	P	Si	Mn
Gewöhnl. Weissstrahl	90,74	n. b.	0,03	2,82	0,14	3,35
Hochstrahliges Eisen	—	2,68	0,04	3,29	0,11	3,84
Mattstrahliges Eisen	—	1,64	0,14	3,12	0,03	1,68

Aehnlich zusammengesetzt, doch mit weniger Phosphor (um 2 Proc.) und Mangan, dagegen mit mehr Silicium und Schwefel, ist das Roheisen der Luxemburger und anderer Werke. Für Bezirke mit phosphorärmeren oder strengflüssigen Erzen bietet die Herstellung von Thomasroheisen grosse Schwierigkeiten, die man nur durch Einführen phosphorreicher Erze, Zusatz von Phosphoriten und Manganerzen überwindet.

Graues Roheisen oder eigentliches Gusseisen. Wenn das oberhalb des Schmelzraumes mit Kohlenstoff gesättigte Eisen einer wesentlich höheren Temperatur ausgesetzt wird, namentlich aber nach erfolgter Aufnahme von Silicium, scheidet sich ein Theil des gebundenen Kohlenstoffes in Form von Graphit aus und man erhält ein Gemisch davon mit Weisseisen und krystallinisch körnigem, kohlenstofffreiem Eisen. Je nach der Menge des Graphits hat das graue Roheisen eine hellere oder dunklere Farbe.

Den Uebergang zwischen Gusseisen und Weisseisen bildet das halbirte oder melirte Roheisen, welches entsteht, wenn die Schmelzung des reducirten Eisens den Zeitpunkt der Kohlung nicht weit überschreitet. Wird dieses halbirte Roheisen geschmolzen und plötzlich durch Eingiessen in etwas angewärmte metallische Formen abgekühlt, so erhält man das als Hartguss bekannte Product, ein mit mehr oder weniger starker, strahlig-splitteriger, weisser Rinde um einen grauen körnigen Kern ausgestattetes äusserlich sehr hartes Metall.

Bei sehr starker Abkühlung kann man auch aus feinkörnigem, grauem Eisen abgeschrecktes weisses Eisen machen, in welchem der Graphit äusserst fein vertheilt ist.

Die grauen Roheisensorten zerfallen in zwei Hauptgruppen: Giessereiroheisen und Bessemerroheisen, von denen die letztere alle grauen und siliciumreichen Roheisensorten vereinigt, welche sich zum Verblasen in Bessemerwerken eignen und daher nicht mehr als 0,1 Proc. Phosphor enthalten dürfen.

Unter Giessereiroheisen dagegen versteht man alle zum Giessereibetriebe verwendbaren, also hinlänglich graphit- und siliciumhaltigen Sorten, wobei man einen Phosphorgehalt bis 1,5 Proc. für die gewöhnlichen Verwendungen noch gestattet, und nur für sogenannten starken Guss Zusätze von phosphorarmem grauem Roheisen macht.

Die Zusammensetzung anlangend, herrscht eine ähnliche Verschiedenheit, wie bei den anderen Roheisensorten.

In nebenstehender Tabelle sind einige Analysen zusammengestellt.

	Ilsenburg Holzkohlen (Ledebur)	Mariazell Holzkohlen (Ledebur)	Finspong Holzkohlen (Ekman)	Niederrhein Kokes Nr. I (Wachler)	Niederrhein Kokes Nr. III (Wachler)	Langloan Kohlen I (Wachler)	Clarence Nr. III (Limbor)	Workington (Cumberland)	Dommelding (Metz & Co.) Nr. III
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Graphit	2,78	3,07	2,17	3,5	2,65	3,40	3,33	2,06	3,021
Kohlenstoff	0,41	0,71	1,75	0,5	0,54	0,46	0,12	1,20	0,151
Silicium	0,2	1,35	0,946	1,6	1,23	2,93	3,08	1,952	2,785
Schwefel	0,07	0,05	0,12	0,03	0,04	0,04	0,025	0,014	0,0161
Phosphor	0,51	0,03	0,05	0,25	0,698	0,75	1,80	0,048	1,984
Mangan	0,41	2,52	0,19	1,20	0,72	1,62	0,82	0,086	0,540

Von den angeführten Sorten sind zum Bessemern geeignet Nr. 2, 3, 8; die anderen sind zu phosphorreich.

Früher blies man auch bei kaltem Winde feinkörnige graue Roheisensorten, die besonders zur Herstellung von Stahl und von Draht verwendet wurden.

Alle diese Zwecke erreicht man jetzt durch die

Anwendung des Flusseisens, dessen Hersteller grosse Mengen von Drahtmaterial, sogenannte „Knüppel“, an die eigentlichen Drahtwerke abgeben.

Zu dem grauen Roheisen ist im weiten Sinne das zur Gusswaarenherstellung aus minder siliciumreichem Eisen zusätzlich angewandte, besonders hochsilicirte Eisen und das Ferrosilicium zu rechnen. Ein unter dem Namen „Silbereisen“ bekannt gewordenes Hochofenproduct von Clarence bei Middlesbro gehört hierher, dessen Zusammensetzung war:

Eisen	88,89
Graphit	2,59
Gebundener Kohlenstoff	0,79
Silicium	5,13
Schwefel	0,17
Phosphor	1,12
Mangan	0,77
Calcium	0,22
Magnesium	0,06
Titan	0,26
	100,00

Eigentliches Ferrosilicium, in Hörde erblasen, zeigte nachstehende Zusammensetzung[1]):

Kohlenstoff	n. b.	1,17
Silicium	17,66	13,79
Phosphor	0,039	0,106
Schwefel	0,016	0,018
Mangan	0,77	1,15

Bis vor etwa 50 Jahren wurde Roheisen fast ausschliesslich in Europa gewonnen, seitdem hat sich aber die Hochofenindustrie in den Vereinigten Staaten mächtig entwickelt, wie folgende Zahlen zeigen. Im Jahre 1894 erzeugten:

	Roheisen Metrische Tonnen	Stahl und Flusseisen Metrische Tonnen
England	7364000	3050000
Amerika	6757280	4482592
Deutschland	5551322	2700000
Andere Länder	6140579	2566043

im Ganzen also:

25821361 Tonnen Roheisen,
12798635 „ Stahl und Flusseisen.

Amerika, im Besitze sehr bedeutender, noch nicht völlig aufgeschlossener Erzlagerstätten rückt immer mehr an die erste Stelle

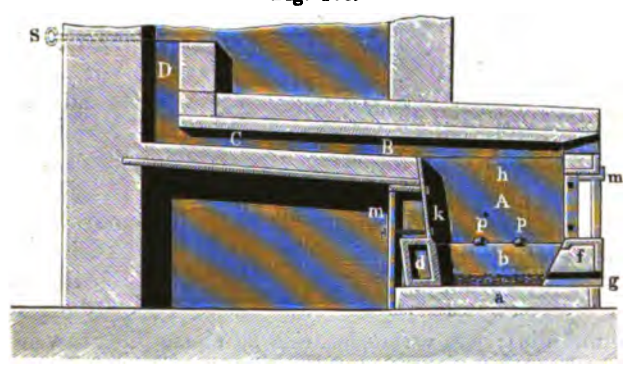
[1]) Dürre, Eisengiessereibetrieb, 3. Aufl., I, S. 47.

und hat zeitweise, z. B. 1890, mehr producirt als England. Amerikanische Erze gelangen bereits nach Europa, wie auch spanische und afrikanische Erze nach Amerika geführt werden.

Noch unverritzt sind die südamerikanischen, besonders die chilenischen Eisenerzlagerstätten.

(442) Darstellung des schmiedbaren Eisens. Wie schon erwähnt worden ist, wurde früher, vor Einführung von Hochöfen, ausschliesslich schmiedbares Eisen aus den Erzen dargestellt. Dasselbe enthält weniger als 2 Proc. Kohlenstoff, und seine Schmiedbarkeit wächst mit der Abnahme des Kohlenstoffgehaltes und zugleich erhöht sich in demselben Verhältnisse sein Schmelzpunkt. Bei starker Rothgluth wird es weich, knetbar und schweissbar, und zwar um so leichter, je weniger Kohlenstoff es enthält. Das kohlenstoffärmere schmiedbare Eisen oder Schmiedeeisen behält unter allen Umständen

Fig. 168.



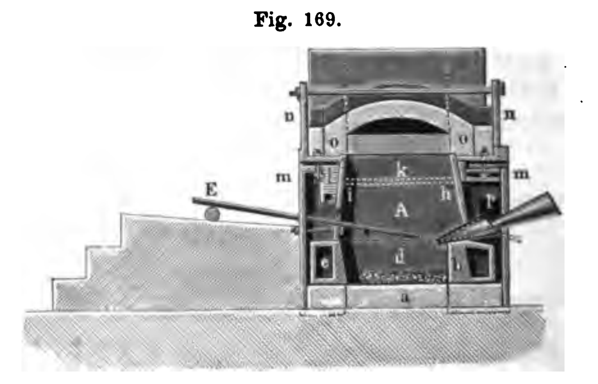
seine Härte bei, während das kohlenstoffreichere oder Stahl gehärtet werden kann. Ein scharfer Unterschied, wie er früher zwischen diesen zwei Arten gemacht worden ist, findet jedoch nicht statt, und dieselben gehen allmälig, je nach der Menge des Kohlenstoffes, in einander über.

Die Entwickelung der Eisenindustrie führte darauf, das leichter und auch aus unreinen Erzen darstellbare, billigere Roheisen durch Entziehung eines Theiles des Kohlenstoffes wieder in schmiedbares Eisen zu verwandeln. Das dazu anfänglich benutzte Verfahren, welches nur noch selten in Gebrauch ist, heisst das Herdfrischen und ist der Rennarbeit sehr ähnlich; je nach der Natur des Roheisens und anderer Umstände sind die Methoden etwas verschieden, weshalb hier nur einige beschrieben werden sollen.

Graues graphithaltiges, siliciumreiches Roheisen wurde häufig erst einer Verarbeitung unterworfen, ehe das eigentliche Frischen begann, welches bei Anwendung eines siliciumarmen Weisseisens wegfallen musste.

Diese Vorbereitung, welche Feinen genannt wurde, nahm man in dem Feineisenfeuer vor; Fig. 168 (a. v. S.) u. 169 stellen ein solches von Mariazell in Steyermark dar; es bestand aus einem Herd *A*, welcher an allen Seiten, mit Ausnahme der Arbeitsseite, geschlossen war; der Boden *a*, aus feuerfesten Steinen bestehend, war mit einer Lage von Quarzsand bedeckt. Die hohlen Wände *b*, *c* und *d* wurden mit Wasser gekühlt und über *b* traten zwei kupferne Formen *p* ein, welche etwas geneigt waren. Um die abgehende Wärme auszunutzen, strich die Flamme aus dem Feinherde nach dem Vorwärmungsherde, dessen vorderer Theil *B* zum Vorwärmen des Roheisens, der hintere *C* zum Glühen des unter dem Hammer weiter zu verarbeitenden Eisens diente. In einem solchen Herde erzeugte man alle drei Stunden etwa 500 kg Feineisen mit einem Aufwand von etwa 1,5 cbm Holzkohlen.

Fig. 169.

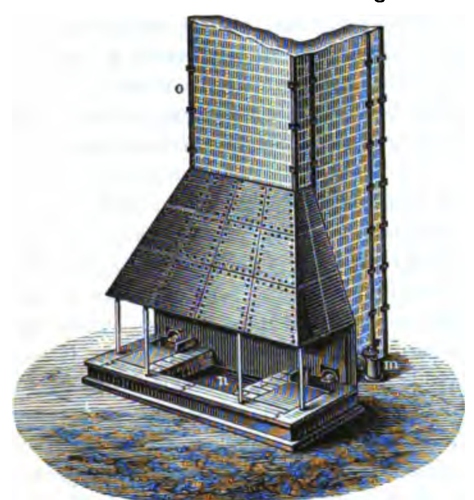


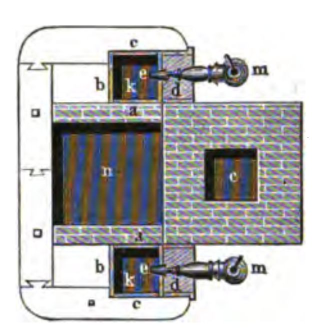
Bei dem Feinen oxydirte sich ein Theil des geschmolzenen Eisens, sowie das Silicium, und die Oxyde verbanden sich zu einem Silicat, welches Rohschlacke genannt wurde und der Zusammensetzung $\overset{}{\underset{\text{II}}{R_2}} Si O_4$ entsprach, mit der Maassgabe, dass geringe wechselnde Mengen von Fe_3O_4 darin, wie in jeder derartigen Schlacke, gelöst waren. Dabei ging der Graphit in gebundenen Kohlenstoff über und es entstand Weisseisen, welches dann weiter auf dem Frischherde verarbeitet wurde. Der Haupttheil desselben war eine aus Mauerwerk oder vier Eisenplatten gebildete Herdgrube *a*, Fig. 170, deren Boden früher aus im natürlichen Grunde eingestampften Schlacken gebildet war, später aber aus einer Steinplatte oder hohlen, mit Wasser gekühlten Eisenplatte hergestellt wurde. *n* war der Kohlenraum und *o* die Esse, welche mit einem weiten Kamin über dem Herd in Verbindung stand.

Statt des Frischherdes benutzte man auch stellenweise überwölbte geschlossene Frischfeuer, von welchen eins mit Vorglühherd und Winderhitzung in Fig. 171 und 172 dargestellt ist.

Die verschiedenen Frischmethoden können nach Tunner in drei Hauptgruppen getheilt werden.

Fig. 170.





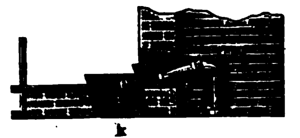


Fig. 171.

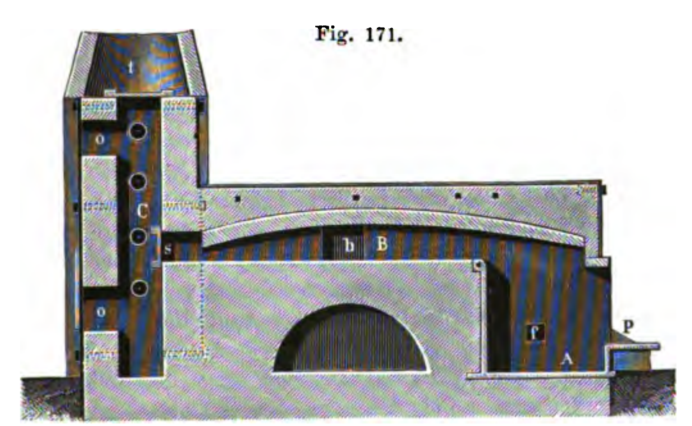
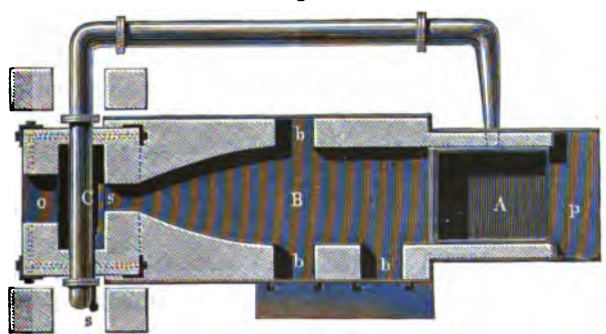


Fig. 172.



(443) Die **deutsche Frischschmiede** oder **Dreimalschmelzerei** umschloss verschiedene Frischmethoden, welche das gemeinsam hatten, dass unreine Eisensorten ohne weitere Vorbereitung in demselben Ofen wiederholt niedergeschmolzen wurden. Dasselbe setzte eine grosse Geschicklichkeit und Arbeitskraft der Arbeiter voraus, hatte aber den Vortheil, dass man alle möglichen Roheisensorten mit einfachen Mitteln und wenig Verbrauch von Brennmaterial verarbeiten konnte.

Der Herd wurde zunächst mit Kohlenlösche belegt und die von der vorhergehenden Arbeit erhaltenen Garschlacken gänzlich oder theilweise darin gelassen, um die Oxydation des Siliciums sofort einzuleiten. Dann setzte man das Roheisen ein, überschüttete es mit Holzkohlen und schmolz allmälig vor dem Gebläse nieder. Dabei oxydirten sich unter dem Einfluss der Gebläseluft und der im Herde befindlichen eisenoxydreichen Schlacken ausser einem Theil des Eisens hauptsächlich Silicium, Mangan, sowie auch Phosphor, aber nur wenig Schwefel. Der Graphit ging zunächst, wie beim Feinen, in chemisch gebundenen Kohlenstoff über und es bildete sich eine **Rohschlacke**, welche von Zeit zu Zeit abgelassen wurde. Dieselbe war nach dem Erstarren eine dunkle, metallisch glänzende, krystallinische Masse, welche hauptsächlich aus Fe_2SiO_4 bestand, wie die Feinschlacke, S. 694, aber einen Theil des Eisens durch Mangan, Calcium, selbst Aluminium ersetzt enthielt und häufig deutliche Krystalle von der Form des **Olivins**, $(MgFe)_2SiO_4$, bildete, ferner kamen darin Alkalien, Phosphorsäure (als Eisentriphosphat) u. s. w. vor.

Nachdem das Eisen sich im Herd gesammelt hatte, wurde der Wind eingestellt und die teigige Eisenmasse mit Brechstangen auf eine frische Kohlenlage über den Wind gebracht und einer zweiten Schmelzung, dem **Rohschmelzen**, unterworfen, welches selten und nur im Nothfalle wiederholt werden musste, worauf das **Garschmelzen** erfolgte, nachdem das im Rohschmelzen niedergegangene Metall durch die Operation des Garaufbrechens wieder über den Wind und das Feuer gebracht war. Bei diesen neuen Schmelzungen fand eine fernere Reinigung des Eisens statt unter weiterer stärkerer Oxydation des Metalles selbst, wodurch die **Garschlacke** sich bildete, welche, mit dem teigigen Eisen in inniger Berührung, Sauerstoff abgab, denselben wieder aufnahm und so das Eisen entkohlte, entphosphorte u. s. w., wobei das gebildete Kohlenmonoxyd ein gewisses Kochen der Masse bewirkte. Die Gare des Eisens zeigte sich an seinem helleren Erglühen (in Folge der in ihm sich abspielenden Verbrennungs- oder Oxydationsprocesse), sowie daran, dass der Wind glänzend weisse Sternchen von Garschlacke emportrieb, während sie beim Roheinschmelzen eine röthliche oder bläuliche Farbe zeigten.

Die Garschlacke ist dickflüssiger als die Rohschlacke, eisengrau, nicht krystallinisch und reich an Eisenoxydoxydul, dem gewöhnlichen Oxydationsproduct des Eisens in der Glühhitze.



Bei der **Wallonschmiede** oder **Zweimalschmelzerei** wurde gefeintes, also entsilicirtes Graueisen oder an sich reines Weisseisen auf dieselbe Weise entweder in demselben Ofen oder in zwei verschiedenen Herden zweimal niedergeschmolzen, während für reines, manganreiches Weisseisen die **Einmalschmelzerei** in Oesterreich, Siegen, Schweden u. s. w. üblich war.

(444) Das **Flammofenfrischen oder Puddeln**, welches von Henry Cort 1784 eingeführt wurde und an vielen Orten die älteren Methoden verdrängte, in der Jetztzeit aber meist den neuen Darstellungsprocessen weichen musste, hatte dem Frischherdbetrieb gegenüber den Vorzug, viel grössere Massen von Schmiedeeisen mit Steinkohlenfeuerung darzustellen. Der Puddelofen (Fig. 173 bis 175, a. f. S.) besteht aus einem 1,2 bis 2 m langen Herd *h*, mit der durch die Oeffnungen *x* mit Luft gekühlter eisernen Herdsohle, worauf der Herd selbst aus einer muldenförmig ausgehöhlten Oberfläche aus Schlacken und Erzen aufgebaut und aufgeschmolzen ist; *r* ist der Rost mit der Schüröffnung *s*, welche mit einem durch den Hebel *m* beweglichen Schieber verschlossen werden kann. In neuerer Zeit hat man wesentliche Verbesserungen an diesem Ofen angebracht; statt einfacher Steinkohlenfeuerung auf Planrosten, wie hier gezeichnet, wendet man Halbgasfeuerungen an (der Siemens-Ofen hat sich nach vielen Versuchen als ungeeignet gezeigt) und in Amerika selbst Petroleum und das Gas aus den Petroleumquellen. Diese Brennmaterialien haben zu Ersparnissen geführt und erzeugen wegen der fehlenden oder geringeren Flugaschenbildung sogar eine bessere Qualität von Schmiedeeisen, dessen Production man durch Einführung mechanischer Rührvorrichtungen (Puddelmaschinen) oder beweglicher Herde (mechanische Puddelöfen), um die Massen ohne Handarbeit zu mengen, gesteigert hat, Vorrichtungen, welche bei der täglich schwindenden Bedeutung des Processes selbst wenig Interesse mehr haben.

Dem Puddeln ging früher ebenfalls manchmal ein Feinen voraus, wobei man aber grössere Herde benutzt; ein solcher mit sechs Formen ist in Fig. 176 und 177 (a. S. 699) dargestellt.

Cort's ursprüngliches Verfahren bestand darin, 200 bis 240 kg gut gefeintes Roheisen im teigartigen Zustande auf einem Sandherde bei Luftzutritt durch Umrühren zu vergaren. Dieses **Trockenpuddeln** wurde von Rogers durch das **Schlackenpuddeln** oder fette Puddeln ersetzt, welches sicherer zu leiten ist und gestattet, schmiedbares Eisen von verschiedenen Eigenschaften, wie sehnig weiches, feinkörniges Eisen oder auch Stahl nach Belieben zu erzeugen.

Um Graueisen auf sehniges Schmiedeeisen zu verarbeiten, wird dasselbe auf Garschlacken eingeschmolzen, durch Abkühlen teigartig gemacht und mit Haken durchkratzt und umgerührt, wobei sich Oxyde des Eisens bilden, welche den Kohlenstoff unter Aufwallen der Masse

oxydiren. Ein Theil der aufsteigenden und kochenden Schlacke läuft dabei aus der Arbeitsöffnung fort und dann erheben sich aus der Masse blendend weisse, blumenkohlartige Theilchen von Eisen, welche

Fig. 173.

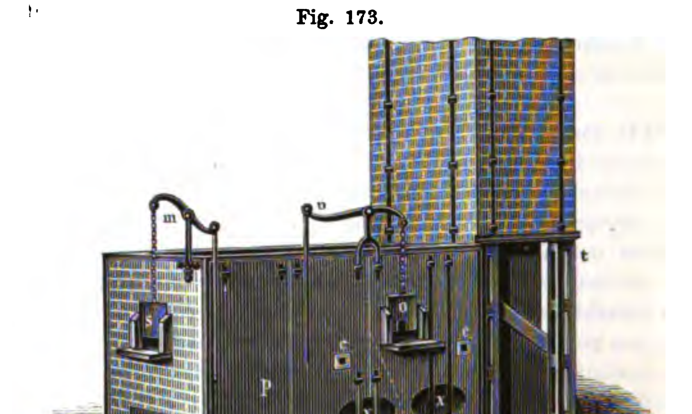


Fig. 174.

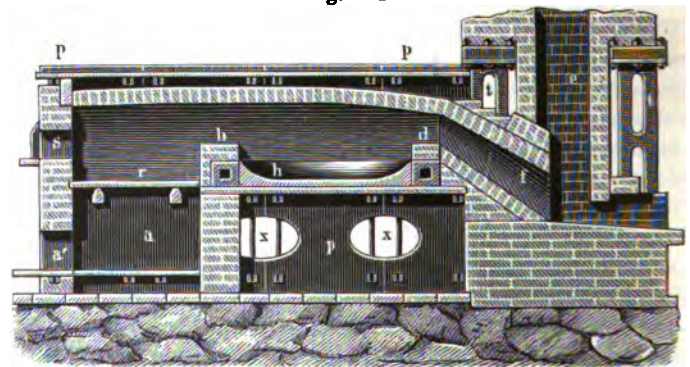
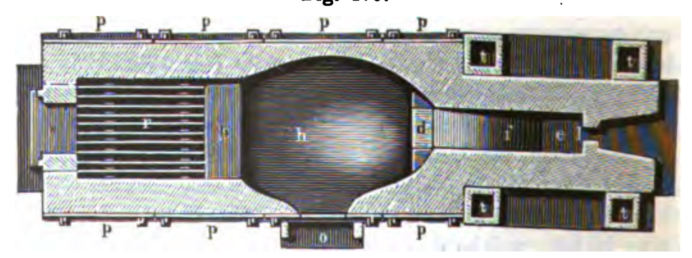


Fig. 175.



noch 1 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff enthalten. Nachdem das Eisen so gefeint und auch angefrischt worden ist, folgt die eigentliche oder Garfrischperiode, welche darin besteht, die Masse mit der Brechstange tüchtig durchzuarbeiten, und abwechselnd von vorn nach hinten und von rechts nach links und umgekehrt zu schieben, bis die nach und

Fig. 176.

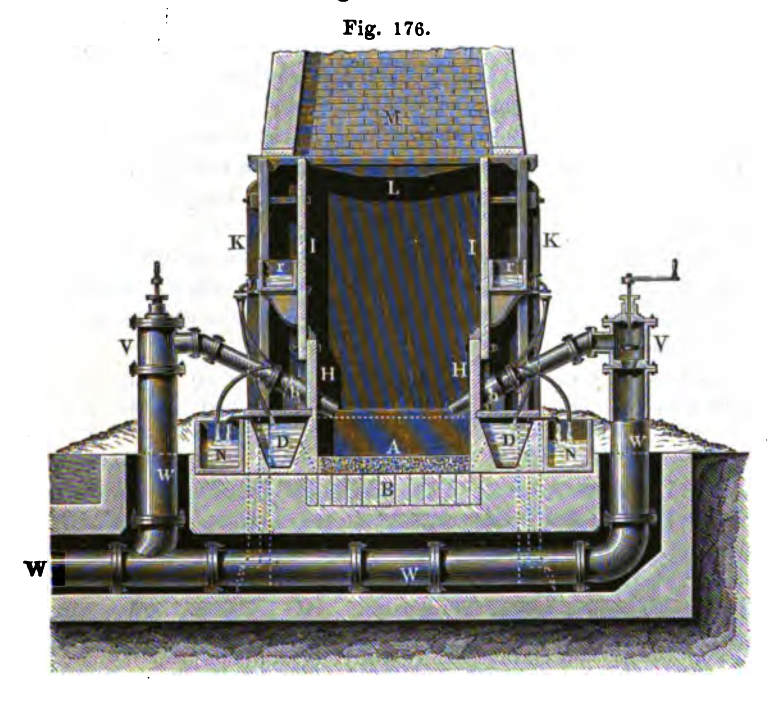
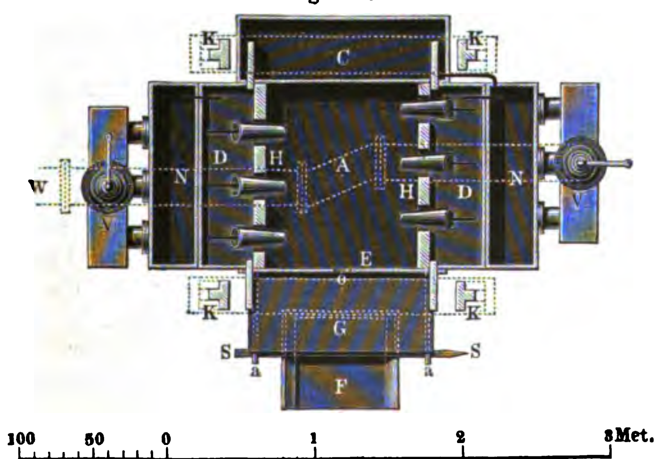


Fig. 177.



nach immer stärker schweissende Masse hell leuchtet. Dieselbe wird dann in kleinere Stücke zertheilt, welche, ohne einander zu berühren, im Herd herumgerollt werden, um alles Eisen anzukleben. Es entstehen auf diese Art fünf bis sechs Luppen oder Balls (engl.), welche sofort gezogen und unter dem Hammer weiter bearbeitet werden.

Das Frischen wird beschleunigt, wenn man reine Eisenerze zusetzt; beim Puddeln von Weisseisen fällt natürlich die erste Arbeit fort, und will man feinkörniges Eisen oder Stahl gewinnen, so schmilzt man kohlenstoff- und manganreiches Eisen bei höherer Temperatur ein und nimmt genügend Rohschlacken, um das geschmolzene Eisen mehr zu bedecken und vor zu rascher Entkohlung zu schützen. Nach dem Garwerden bildet man dann auch die kleinen Luppen bei rauchiger Flamme.

Die Puddelschlacken sind eisenreich und etwas schwieriger reducirbar als die Herdfrischschlacken, können aber wie diese benutzt werden.

Die folgenden Analysen geben die Zusammensetzung einiger Puddelschlacken:

Engl. Schlacken	SiO_2	FeO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	S
nach Riley	7,71	66,32	1,29	8,27	1,63	3,91	0,34	8,07	1,78
	11,76	58,67	0,57	17,00	2,84	2,88	0,29	4,27	3,11
nach Percy	29,60	48,43	1,13	17,11	1,28	0,47	0,35	1,34	1,61

Die Zusammensetzung dieser Schlacke ist sehr verschieden, je nach der Periode des Processes, der sie entstammt, und deshalb ist es schwer, eine Durchschnittszusammensetzung anzugeben.

Das Puddeleisen wird wie das Herdfrischeisen unter dem Hammer und dem Walzwerk weiter verarbeitet. Die Luppen werden direct zu Rohstäben oder Platinen ausgewalzt, aus denen später durch Packetiren und Schweissen die anderen Fabrikate gemacht werden. Gewöhnlich erhitzt man es in Flammöfen mit Sandherd zur Weissgluth, um Schlacke ausfliessen zu lassen, wobei eine weitere theilweise Bildung von Eisenoxyden stattfindet, die mit dem Sande zusammenschmelzen. Die abfliessende Schweissofenschlacke nähert sich in ihrer Zusammensetzung der Puddelschlacke, ist aber gewöhnlich eisenreicher.

(445) Ueber den Verlauf der chemischen Reactionen bei dem Umwandeln von Roheisen in Schmiedeeisen geben verschiedene Untersuchungen Aufschluss, unter denen wohl die von Dr. K. List-Hagen die ältesten und bedeutungsvollsten sind (1859 bis 1861). Derselbe hat zuerst das gegenseitige Verhältniss von Eisenoxyd und Eisenoxydul, sowie des Mangans und der Kieselsäure festgestellt und die Resultate diagrammatisch aufgezeichnet. Ihm folgte ausser Lan, Dr. Drassdo, dessen Untersuchungen weit vollständiger waren, später Schilling und endlich Dr. Kollmann, dessen Resultate in 13 Schlackenanalysen und 7 Metallanalysen bestanden [1]).

[1]) Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten 3, 238 bis 252.



Ungefähr gleichzeitig mit der Arbeit von Kollmann untersuchte J. G. Snelus, später in Workington, die Veränderungen zweier englischer Roheisensorten im Puddelprocess[1]), die hier folgen.

Hellgraues Cleveland-Eisen (a) wurde gepuddelt und Proben genommen nach dem Einschmelzen (b), 10 Minuten später (c), 20 Minuten nach dem Einschmelzen (d), und nebst der Luppe (e), sowie dem daraus gewalzten Stabeisen (f) analysirt:

αC ist der gebundene Kohlenstoff und βC der Graphit:

	Fe	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.	93,19	1,45	1,38	1,24	1,49	0,11	0,63
b.	95,03	2,83	—	0,82	0,91	0,09	—
c.	96,46	2,80	—	0,20	0,58	—	—
d.	98,09	1,17	—	0,05	0,52	—	—
e.	98,40	0,15	—	0,09	0,45	—	—
f.	97,13	0,15	—	0,14	0,47	0,04	0,14

Graues Staffordshire-Eisen (a) gab folgende Resultate nach dem Schmelzen (b), 5 Minuten später (c) und Luppenstab (d):

	Fe	αC	βC	Si	P	S	Mn
a.	93,29	1,26	1,29	2,25	0,63	0,13	0,91
b.	95,68	2,55	—	0,92	0,36	0,11	0,43
c.	96,55	2,50	—	0,27	0,29	0,07	0,18
d.	95,75	—	—	0,38	0,25	0,05	0,16

Diese Untersuchungen hingen mit der damals geplanten, erst später bewirkten Einführung des mechanischen Puddelofens von Danks zusammen, der mit Schlacken u. s. w. ausgefüttert worden war und eine kräftige Entphosphorung herbeiführte.

Das Eisen wurde in Cupolöfen eingeschmolzen, flüssig in den Danks-Ofen, in welchen bereits ebenfalls flüssige Garschweiss- und Hammerschlacke eingetragen war, gelassen und durch erst langsames, dann schnelleres Rotiren verändert. In Folge der Reduction von Eisen aus den Schlacken betrug die Ausbeute an Schmiedeeisen 10 bis 12 Proc. mehr als der Einsatz von Roheisen, während beim gewöhnlichen Puddeln man häufig um so viel weniger erhält, wenn man nicht Erz und Hammerschlag zusetzte.

In Hourpes (Belgien) verpuddelt man neuerdings flüssig aus dem Hochofen entnommenes Roheisen mit gutem Erfolg!

Gutes, unter dem Hammer oder Walzwerk bearbeitetes Schmiedeeisen hat bei einem Kohlenstoffgehalte von 0,15 bis 0,3 Proc. ein sehniges Gefüge, welches bei einem Gehalte von 0,5 Proc. und darüber in ein feinkörniges übergeht. Das sehnige Eisen ist weich und hellgrau; das körnige ist härter und hat matten Silberglanz. Die Härte nimmt mit dem Kohlenstoffgehalte zu und bei einem Gehalte über 0,6 Proc.

[1]) Journ. of Iron and Steel Institute 1872, 1, 246.



entsteht Stahl. Beim Erhitzen auf 200 bis 400° erhält Schmiedeeisen wechselnde Anlauffarben; bei 700° wird es dunkelrothglühend, bei 800° schwach und bei 1000° stark kirschrothglühend; bei 1100° ist es dunkelorange-, bei 1200° gelb- und bei 1300° weissglühend. Je nach der Menge des Kohlenstoffes schmilzt es bei 1900 bis 2100°.

Die Eigenschaften des guten Schmiedeeisens werden durch gewisse Beimengungen beeinträchtigt. Schwefel macht es rothbrüchig, d. h. wenn man es bei Rothgluth bearbeitet, wird es rissig, und ist der Schwefelgehalt bedeutend, so zerfällt es in Stücke. Phosphor macht es kaltbrüchig; dasselbe zeigt auf dem Bruche Schichten von schuppigen Körnern. Die Kaltbrüchigkeit beruht auf dem eigenthümlich krystallinischen Gefüge, welches, wenn dem Eisen noch etwas Schlacke beigemengt ist, weniger deutlich wird. Daher wird ein gewisser Phosphorgehalt von geschweisstem Eisen besser ertragen als von Flusseisen. Doch kommt es bei letzterem auch vor, dass durch gewisse Abänderungen des Darstellungsprocesses, vollkommenste Entkohlung, aber geringe Silicirung die Aufnahmefähigkeit für Phosphor erweitert werden kann, ohne die Festigkeitseigenschaften zu gefährden. Bei eigentlichen stahlartigen Producten darf Phosphor nicht vorhanden sein, z. B. wenn 60 bis 70 kg Zerreissfestigkeit verlangt werden.

Phosphor erleichtert dagegen die Schweissbarkeit des Eisens und man berücksichtigt dies heute noch beim Schweissen von Blechen und Platten. Beim Frischen von Roheisen wird der Phosphor um so leichter entfernt, je niedriger die Temperatur und je eisenreicher die entstehende Schlacke ist, da bei kieselerdereicher Schlacke und hoher Temperatur die Phosphorsäure ausgetrieben wird und durch Reduction wieder in das Eisen gelangt. Die Schlacke muss deshalb in einer Periode entfernt werden, wo diese Verhältnisse noch nicht obwalten. Wiederholt versuchte Zusätze von Salpeter beim Frischen befördern die Ausscheidung des Phosphors, erwiesen sich aber, abgesehen von Schwierigkeiten bei der Ausführung, als zu kostspielig (Hargreaves und Heaton).

Silicium übt auf das Eisen einen ähnlichen Einfluss wie Kohlenstoff, es macht dasselbe härter und schmelzbarer; enthält es über 0,4 Proc., so wird es leicht mürbe oder faulbrüchig, was aber vielleicht noch häufiger durch Kieselsäure und Schlackeneinschlüsse in geschweisstem Eisen hervorgerufen wird. Sonst ist Silicium nicht so einflussreich wie der Kohlenstoff, was ja schon in der Verschiedenheit der Atomgewichte sich begründet. Mangan wirkt dem Faulbruch entgegen, und beim Frischen selbst trägt es zur Entfernung von Schwefel und Silicium direct bei, aber auch durch Bildung dünnflüssiger Schlacken, welche sich, was bei grösserem Gehalte an Schwefel und Phosphor nothwendig ist, leichter vollständig ausquetschen lassen. Mehr als 0,5 Proc. Kupfer erzeugt Rothbruch, und Arsen erhöht die Härte und Sprödigkeit, vermindert aber die Schweissbarkeit und Zähigkeit des Eisens.



Stahl steht in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften zwischen Schmiedeeisen und Roheisen. Wie das erstere, wurde er schon früher direct aus Eisenerzen gewonnen. Homer sagt, Odysseus beschreibend, wie dieser das Auge Polyphem's ausbrannte:

> „Wie wenn ein Meister in Erz die Holzaxt, oder das Schlichtbeil,
> Taucht in kühlendes Wasser, das laut mit Gesprudel emporbraus't,
> Härtend durch Kunst; denn solches ersetzt die Kräfte des Eisens:
> Also zischt ihm das Aug' um die feurige Spitze des Oelbrands."

Dies bezieht sich offenbar auf Stahl, da Schmiedeeisen nicht härtbar ist. Den Chalybern am Schwarzen Meere wurde eine besondere Kunstfertigkeit in der Bearbeitung von Eisen und Stahl zugeschrieben, und der griechische und römische Name des Stahls, *χάλυψ*, *chalybs*, soll davon abgeleitet sein.

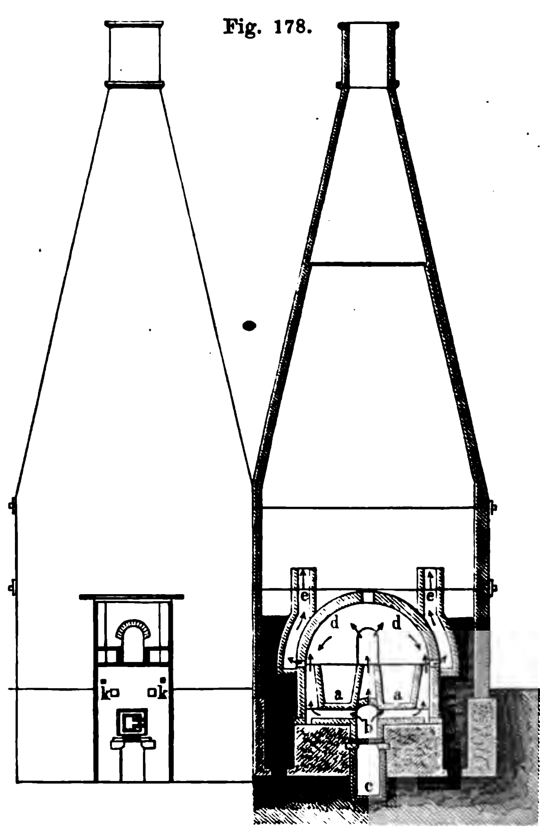
Bei den früheren Chemikern galt der Stahl als ein besonders reines Eisen, und Basilius Valentinus nennt ihn in seinem letzten Testament „das härteste, gereinigtste, geschmeidigste Eisen". Eigenthümlich war die Ansicht Lemery's, welcher in seinem „Cours de chymie", 1765, sagt: „*Le fer est un métal fort poreux, composé de sel vitriolique, de soulfre et de terre mal liez et digerez ensemble. — On le reduit en acier par le moyen des cornes ou des ongles d'animaux, avec les quelles on le stratifie et ensuite on le calcine; ces matières contenant beaucoup de sel volatile qui est Alcali, tuent les acides de fer qui tenoient ses pores ouverts et les rendent plus compactes.*"

Nach Stahl ist Eisen ein unreines Metall, das noch erdige Bestandtheile enthält, der Stahl aber das reine, mit Phlogiston gesättigte Metall. Aehnliche Ansichten wurden von späteren Chemikern ausgesprochen. Bergman untersuchte zuerst genauer die Unterschiede zwischen Schmiedeeisen, Stahl und Gusseisen, und fand, dass das erstere beim Auflösen in Säuren am meisten, der Stahl etwas weniger und das letztere noch eine geringere Menge brennbarer Luft gab. Er schloss daraus, dass Stahl weniger Phlogiston enthalte als Schmiedeeisen; ferner fand er im Gusseisen mehr Graphit als im Stahl, und im letzteren mehr als im Schmiedeeisen, weshalb er annahm, Gusseisen gehe in Stahl über, indem es Graphit verliere und Phlogiston aufnehme, und bei der Verwandlung von Schmiedeeisen in Stahl fände das Umgekehrte statt. Aehnlich sprach sich 1782 Rinman aus, welcher hervorhob, dass Schmiedeeisen ein vollkommenes Metall sei und durch Aufnahme von Phlogiston zu Stahl werde; aber er sagt ausdrücklich, dass er unter Phlogiston nicht das gewöhnlich so bezeichnete Element verstehe, sondern was man sonst Plumbago nenne. Im Jahre 1786 veröffentlichten dann Monge, Vandermonde und Berthollet ihre gemeinsame Untersuchung über diesen Gegenstand, worin sie zeigten, dass der Unterschied zwischen den verschiedenen Eisensorten hauptsächlich durch den verschiedenen Gehalt an Kohlenstoff bedingt ist; zur vollständigen Aufklärung der Frage aber

trugen die umfassenden Arbeiten Karsten's und Sefström's, sowie die neuesten Arbeiten der Schule Deville's, endlich die Untersuchungen von Dr. Müller, Ledebur, Martens, Osmond und Werth, Sauveur, Howe u. A. bei[1]). (Vergl. Wedding, Eisenhüttenkunde, 2. Aufl., 1, Lief. 1 u. 2.)

(446) Um Stahl darzustellen, wendet man verschiedene Methoden an. Während noch vor 40 Jahren nur die Entkohlung des Roheisens im Frischfeuer oder Puddelofen und die Kohlung von Schmiedeeisen im Cementirofen und Behandlung des Productes durch Umschmelzen oder Durchschweissen benutzt wurden, hat man jetzt mannigfaltige Methoden, die hauptsächlich auf Entkohlung eines entsprechend erblasenen Roheisens beruhen. Von den älteren Verfahren wurde das erste schon von Agricola in seinem Werke „De re metallica“ beschrieben, und das zweite wurde 1722 von Réaumur veröffentlicht.

Fig. 178.



Nach der letzteren Methode wurde gutes Schmiedeeisen in 50 bis 60 mm breiten und 10 bis 20 mm dicken Stäben in abwechselnden Lagen mit grobem Holzkohlenpulver in Thongefässe *a* des Cementirofens gebracht, welcher folgendermaassen eingerichtet ist:

Wie Fig. 178 und 179, von welchen Fig. 178 einen Doppelofen, theils in Ansicht, theils im senkrechten Schnitt, Fig. 179 denselben Ofen in zwei verschiedenen Grundrissen darstellt, zeigen, liegen jederseits eines langgestreckten Feuerraumes *b* mit Planrost zwei sarg-

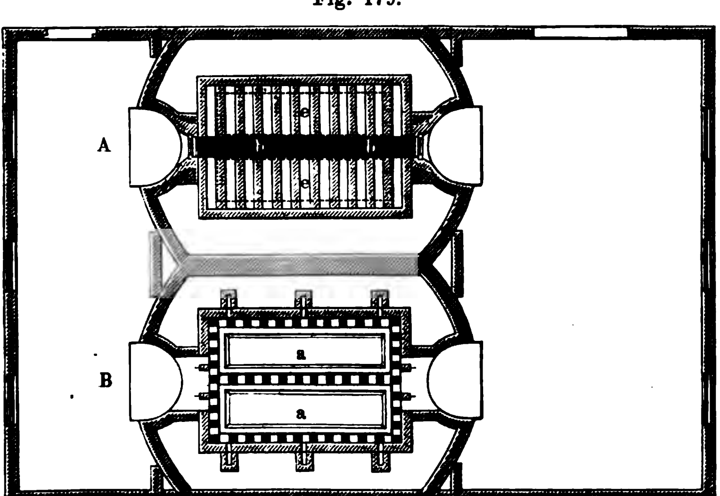
---

[1]) Percy, Eisenhüttenkunde 1, 144; Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten 3, 330 u. 562.

artige Gefässe oder Kisten *aa*, aus Mauerwerk oder Chamotteplatten erbaut, welche mittelst zahlreicher Züge oder Feuercanäle allseitig vom Feuer des Rostes umspült werden. Das Feuer verlässt die Züge, sowie die anderen zum Theil für die Luftzuführung benutzten Füchse, um sich unter einer den Raum überwölbenden Decke zu sammeln, welche hauptsächlich bestimmt ist, auch auf die Deckel der Cementirgefässe die Wärme zurückzustrahlen. Schliesslich treten ziemlich nahe am Rand der letzteren die Feuergase durch besondere Canäle unter den grossen Rauchhut, der jeden Einzelofen bedeckt und von da ins Freie.

Das genannte Feuergewölbe hat in der Mitte eine Oeffnung, welche aber von aussen her verschlossen werden kann, um nur beim Anfeuern

Fig. 179.



und beim Ausgehenlassen zu functioniren, während sie während der Vollfeuerperiode geschlossen bleibt. Nachdem die Cementirkästen gefüllt sind, verschliesst man sie, sowie die Probeöffnungen, mit einer Decke von Thon, erhitzt sie auf Kupferschmelzhitze und nimmt nach sieben bis zehn Tagen eine Probestange heraus und untersucht sie. Je nach der Verwendung des Stahls muss die Kohlung kürzer oder länger dauern. Doch arbeitet man nicht mit Schärfe auf ein bestimmtes Ziel hin, da das Product einer Kiste, einer Lage und selbst in verschiedenen Theilen eines Stabes ungleich ist und auch sein kann und schliesslich eine genaue Sortirung nach dem Aussehen des Bruches den Schwerpunkt der Fabrikation bildet.

Dennoch sind durch Erfahrung verschiedene Zeiten für die verschiedenen Gruppen der Fabrikate ermittelt, die man einhält. Wenn das Product die richtige Beschaffenheit hat, lässt man drei Tage

mit verschlossenen Oeffnungen abkühlen, und nach Aufmachen derselben nimmt man die Stäbe am sechsten Tage heraus. Zu einem Einsatze verwendet man 10000 bis 20000 kg Eisen; das Product hat eine dunkle Farbe, ein sehr feinkörniges Gefüge und ist gleichmässig mit kleinen oder grösseren Blasen überzogen, weshalb es auch oft Blasenstahl genannt wird.

Ueber die Bildung des Cementstahls sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden. Nach einer Annahme wird von aussen nach innen Kohlenstoff sowohl direct, als auch aus dem gebildeten Kohlenoxyd und den von dem Wasserstoff der Holzkohle herrührenden Kohlenwasserstoffen aufgenommen. Graham[1]) hat gezeigt, dass glühendes Eisen 6 bis 8 Raumtheile Kohlenoxyd absorbiren kann. Andere nehmen an, dass Kohlenoxyd nur wenig, und die Kohlenwasserstoffe etwas mehr zur Kohlung beitragen, welche aber hauptsächlich durch die Dämpfe von Kaliumcyanid bewirkt werden soll, das sich aus dem Kaliumcarbonat der Kohlen durch Einwirkung des Stickstoffes der in den Kästen enthaltenen Luft bildet. Als Bestätigung dieser Ansicht wird angeführt, dass ein Cementirpulver seine Wirkung verliert, wenn es nach längerem Gebrauche sein Alkali verloren hat, doch ist dies wohl unwahrscheinlich. Ferner ist es eine längst bekannte Thatsache, dass die Cyanide der Alkalimetalle sehr leicht Kohlenstoff an glühendes Eisen abgeben; Schlosser und Schmiede härten häufig ihre Producte, indem sie dieselben bei Rothgluth mit Pulver von Blutlaugensalz bestreuen, und ebenso überzieht man schmiedeeiserne Wagenachsen mit einer Stahldecke durch Glühen in Kästen mit Blutlaugensalz, Leder, Hornschnitzel oder anderen thierischen Substanzen. Neuere umfassende Untersuchungen sind von Reinhard Mannesmann-Remscheid angestellt[2]).

Der Cementstahl ist wegen seiner Eigenschaften, namentlich seiner Ungleichmässigkeit nicht mittelbar verwendbar, sondern muss erst durch Umschweissen oder Gärben in Gärbstahl oder durch Umschmelzen in Gussstahl verwandelt werden.

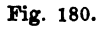
Jenes ist ein Zusammenschweissen genau ausgesuchter und zu Bündeln oder Garben vereinter Cementstahlstäbe und erreicht erst nach nochmaliger Wiederholung das Ziel, ein thunlichst gleichmässiges Product herzustellen. Eine absolute Gleichmässigkeit ist aber nur durch ein möglichst intensives Schmelzen bei Luftabschluss zu erreichen und daher geht das Product dieses Verfahrens, der Gussstahl, weit über jedes andere Stahlfabrikat, um so mehr, als man in der Lage ist, in dem vorhergehenden Frischprocess des Materialstabes alle nachtheiligen Bestandtheile zu eliminiren, ohne befürchten zu müssen, dass die gefährlichen derselben durch den Cementirprocess wieder in

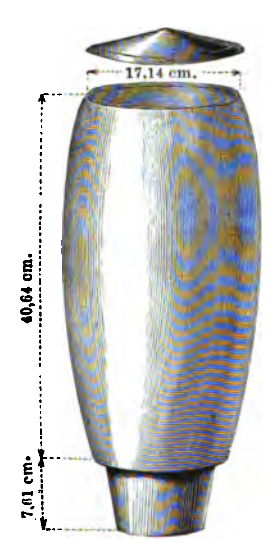
---

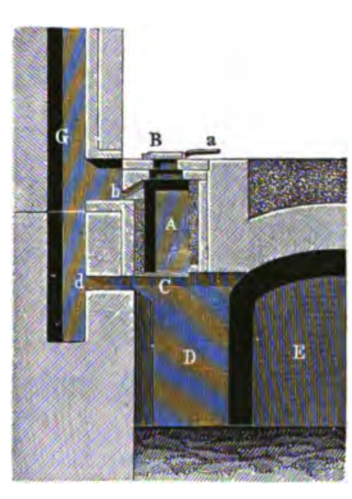
[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 1. — [2]) Zeitschr. d. Vereins f. Beförderung d. Gewerbefleisses in Preussen, 1879, S. 31.



das Fabrikat zurückgelangen. Nur das Silicium findet in minimaler Menge seinen Weg in dasselbe, indem es aus den Tiegelwänden selbst durch theilweise Reduction der Kieselsäure in den Schmelzfluss treten kann. Da der Cementirprocess sehr theuer ist, so hat man ihn zu ersetzen und zu umgehen versucht, indem man, wie Krupp zuerst verfuhr, aus reinstem Materiale gepuddelten Stahl von genau untersuchtem Kohlegehalt mit und ohne weitere Kohlungsmittel und aus reinstem Material unmittelbar in Tiegeln schmolz oder vollkommen gefrischte Stabeisensorten einfach mit hochgekohlten Producten u. s. w. beschickte. Einzelne der später zu besprechenden Methoden liefern so genau abgestimmte Producte, dass man sie ohne Weiteres zur Guss-


Fig. 180.





stahlfabrikation für die empfindlichsten Zwecke (Flintenläufe u. s. w.) verwendet.

Dadurch ist das Gussstahlverfahren nur mehr ein Raffinirprocess geworden, welcher nicht nothwendig mit dem Cementirprocess zusammenhängen muss, obschon die Stahlindustrie Sheffields, wo Huntsman in der Mitte des vorigen Jahrhunderts das Réaumur'sche Verfahren, ohne es zu kennen, noch einmal erfand, aber gleich in praktische Formen brachte, für Fabrikate erster Classe noch immer cementirt[1]).

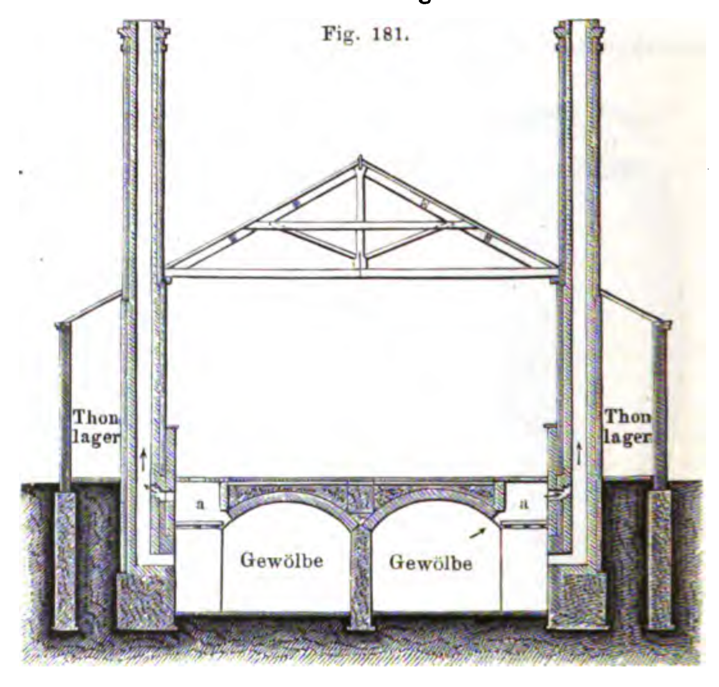
Die Schmelzung wird zum Theil noch in gewöhnlichen Windöfen, zum Theil in Gasöfen mit Regenerativfeuerung ausgeführt und sind erstere angeblich sicherer in der Qualitätshervorbringung, obschon sich, gleiche Tiegel und gleiches Metall vorausgesetzt, hierfür ein trif-

[1]) Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten 3, 532.

tiger Grund nicht auffinden lässt. Die Tiegel werden heiss mit dem angewärmten Material beschickt und eine saure Schlacke oder ein gewöhnliches Glas als Decke dazu gegeben.

Ein Tiegelofen der erstgenannten Construction nebst einem Tiegel ist Fig. 180 (a. v. S.) dargestellt. Man erkennt leicht den zwischen Hüttensohle und einem geräumigen Kellerraum angeordneten Ofenschacht *A*, den Deckel *B*, den Rost *C*, den Aschenfall *D*, den Fuchs *b* und die Esse *G*, welche auch mit dem Unterraum *E* durch den Aschenfall und den Canal *d* in Verbindung steht und denselben ventilirt.

Fig. 181.



Durch Anordnung einer grossen Zahl an die Centralesse angeschlossener Oefen zu beiden Seiten eines solchen Gewölbes und Verbindung mehrerer derartiger Doppelreihen mit einem Giessraum haben Krupp und nach ihm Andere es möglich gemacht, grosse Stahlblöcke aus diesen Einzelgefässen herzustellen, allerdings unter consequentester Disciplinirung der Mannschaften.

Der Querschnitt (Fig. 181) verdeutlicht eine derartige Anordnung mit zwei Gewölben für kleine Anstalten.

Die Gasöfen für Gussstahlschmelzung bestehen aus vier bis fünf einzelnen Schmelzräumen, in deren jedem vier bis sechs Tiegel stehen und die nur durch die gemeinsamen Befeuerungen zusammenhängen, indem an der Längsseite zahlreiche Füchse nach und von den Regeneratoren münden, welche letzteren langgestreckt unter den Schmelz-

räumen etwas seitlich gerückt liegen und mit den gewöhnlichen Apparaten umgesteuert werden. [Vergl. Wedding, Schmiedbares Eisen (S. 649 u. ff.), wo genauere Zeichnungen solcher Oefen sich finden, sowie Dürre's Anlage und Betrieb der Eisenhütten 3, 564, Taf. XXIX und XXX.]

Die Gasöfen liegen ebenfalls meist unter der Arbeitssohle, haben Theildeckel und sind sehr sauber. Neben diesen Oefen giebt es noch vereinzelt oberirdische, glasofenartige Apparate mit sehr grossen Tiegeln. (Vergl. Dürre, Eisengiesserei, 3. Aufl., 2, 12, Fig. 6 bis 9.)

Wie weit die Darstellung des Gussstahls gediehen ist, und welche Fortschritte sie in der neuesten Zeit gemacht hat, geht daraus hervor, dass auf der Weltausstellung in London, 1851, ein von Krupp ausgestellter gussstählerner Sechspfünder grosses Aufsehen erregte, während in Wien 1873 derselbe einen, ebenfalls für ein Kanonenrohr bestimmten Gussstahlblock von 52500 kg Gewicht zeigte, zu dessen Gusse 1800 Schmelztiegel, jeder von 30 kg Inhalt, in kürzester Zeit in dieselbe Form entleert werden mussten. Auch Chicago gab Gelegenheit, die Leistungen Krupp's zu bewundern.

(447) Der Frischstahl ist diejenige Sorte, welche wohl zuerst im Grossen gewonnen wurde und jetzt noch in einigen Gegenden aus reinem, kohlenstoffreichem Roheisen dargestellt wird, dem man im Frischherde die erforderliche Menge Kohlenstoff entzieht. Die Rohstahlfeuer sind in der Regel flacher als die gewöhnlichen Frischherde, und das Eisen wird unter dem schwachen Winde zur Gare gebracht.

Zur Stahlfabrikation wurde mit Vorliebe nur solches Eisen verwendet, was „roh" ging, d. h. langsam frischte und dessen Veränderung daher leichter beobachtet und zur rechten Zeit unterbrochen werden konnte.

Ausser Spiegeleisen wurden auch feinkörnige graue Roheisensorten viel zur Stahlfrischerei verwendet, welche aber jetzt sehr zurückgegangen ist und nur vereinzelt noch für bestimmtes Werkzeugmaterial neben dem Gussstahl u. s. w. besteht.

Nach Einführung des Puddelprocesses lag es nahe, denselben zur Gewinnung von Stahl aus Roheisen zu benutzen; aber erst nach vielen verfehlten Versuchen gelang es, guten Puddelstahl in regelmässigem Betrieb zu erzeugen. Die Gewinnung desselben ist aufs Engste mit der des feinkörnigen Schmiedeeisens verwandt und erfordert vor Allem ein geeignetes, gutes Roheisen; dasselbe muss dünnflüssig schmelzen, reich an Kohlenstoff und auch möglichst an Mangan sein, weshalb man am besten Spiegeleisen, blumiges Weisseisen oder auch gares Graueisen verwendet. Ein Hauptpunkt ist die Erzeugung richtiger Schlacken, welche möglichst dünnflüssig sein und nur schwach oxydirend wirken müssen. Die Stahlpuddelöfen sind gewöhnlich

kleiner als die Eisenpuddelöfen und haben einen tieferen Herd, weil man, um die zu rasche Oxydation des Kohlenstoffs zu verhindern, mehr Schlacke erzeugt.

(448) In der Umwandlung von Roheisen in Stahl und in der ganzen Eisenindustrie ist seit 1856 eine vollständige Umwälzung eingetreten. In diesem Jahre nahm Henry Bessemer ein Patent und beschrieb die Methode in einer Abhandlung, welche er bei der Versammlung der englischen Naturforscher in Cheltenham vorlas und die den Titel hatte: „Fabrikation von Schmiedeeisen und Stahl ohne Brennmaterial“. Das Princip dieser Methode war und ist, Luft durch geschmolzenes Roheisen zu pressen, und Bessemer's ursprüngliches Streben war, Schmiedeeisen und Stahl mit Umgehung des mühsamen Puddelprocesses zu erzeugen.

Die ersten Versuche schlugen fehl; das Verfahren hatte den Fehler, dass zwar Kohlenstoff und Silicium zu entfernen waren, aber nicht der im Roheisen enthaltene Schwefel und Phosphor. Ein entsprechend reines Rohmaterial bot in England nur der damals wenig beachtete Bezirk von Lancashire und Cumberland, wo einige kleinere Hütten, z. B. Ulverstone u. a., ein sehr festes reines Roheisen darstellten, das wenig beliebt war. Ein namhafter englischer Eisenindustrieller machte Bessemer auf dieses Eisen aufmerksam als etwa geeignet, und diese Voraussicht hat sich bewährt, da man nicht nur in England, sondern auch auf dem Continent selbst lange Zeit nur das „Hämatiteisen“ verwandte, bis man selbst gelernt, Bessemerroheisen zu machen.

Von allen Industriebezirken waren es die Schweden, an ihrer Spitze Göranson, die sich für das neue Verfahren thätig interessirten, und es wurden, nach wiederholtem Misserfolg der Arbeit Bessemer's, die weiteren Versuche thatsächlich zunächst in Schweden ausgeführt mit dem dort erblasenen, reinen Holzkohleneisen und es gaben dieselben gute Erfolge, weshalb man sie in England wieder aufnahm und auch hier bald zu vortrefflichen Resultaten kam, indem man zunächst auf das Hämatiteisen zurückgriff und noch eine andere Schwierigkeit überwand, nämlich die Beseitigung der Folgen der vollendeten Oxydation. Man änderte die ursprüngliche Arbeit, welche ein verbranntes Eisen lieferte, dahin ab, dass man nach dem Vorschlage von Mushet am Ende der Operation eine erforderliche Menge von Spiegeleisen zusetzte. Dadurch wurde der erst später von Bender u. A. analytisch nachgewiesene Sauerstoffgehalt des entkohlten Productes beseitigt (vorwiegend durch Oxydation des Mangans im Spiegeleisen) und sogar eine Rückkohlung herbeigeführt, die man nunmehr ganz allgemein benutzte, um die Härte des Productes abzustimmen und verschiedene Sorten zu verschiedenen Verwendungen zu erhalten. Erst nach und nach vermochte das neue Product, für welches, wie für alle in geschmolzenem Zustande erhaltenen schmiedbaren Producte man seit

1876 die Benennung Flusseisen bezw. Flussstahl einführte (im Gegensatze zu Schweisseisen und Schweissstahl, der Bezeichnung für die Producte der seitherigen Frischprocesse) sich die Stelle des

Fig. 182.

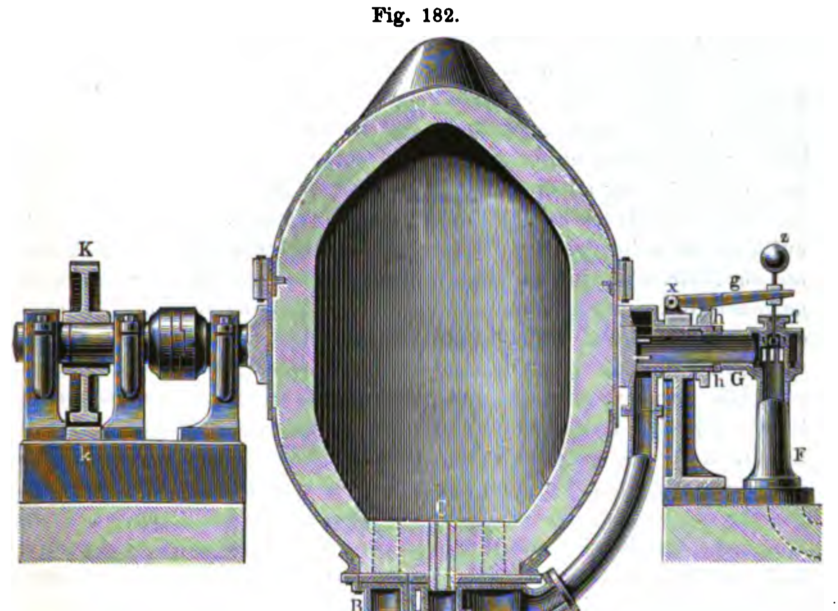
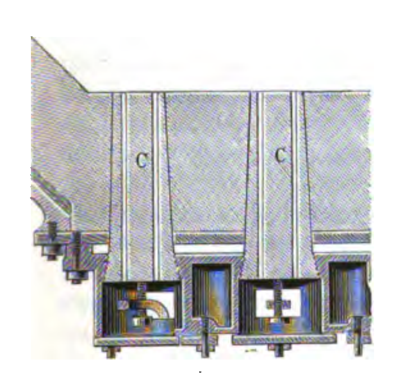
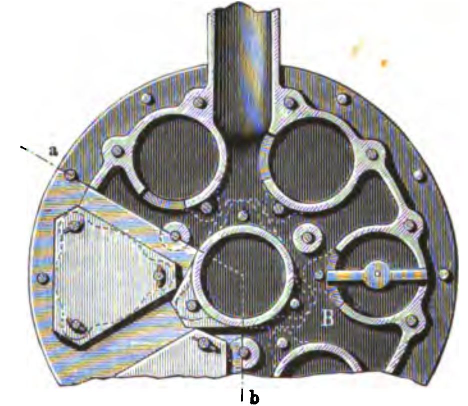


Fig. 183.





letzteren zu erobern und es steigerte sich die Leistungsfähigkeit der Werke, welche das Verfahren betrieben, in ungeahnter Weise, so dass ein grösseres Stahlwerk Rheinlands durch Einführung des Verfahrens 1862 bis 1863 in seiner Production von 25000 T. auf 125000 T. plötzlich stieg.

Die Apparate, welche zur Stahlerzeugung nach diesem Verfahren dienen, sind, nachdem die in Schweden kurze Zeit üblich gewesenen stehenden Oefen verschwunden und den von Bessemer selbst nach einander erfundenen Einrichtungen Platz gemacht hatten, die an erster Stelle zu nennenden Frischbirnen oder Converter.

Sie sind in ihrer durchaus originellen Construction aus dem Bedürfniss hervorgegangen, in einem geeigneten Apparate eine flüssige Ladung aufnehmen, dem Einflusse der Luft aussetzen und die Ladung leichter und sicher entfernen zu können, und Bessemer's Apparate haben von Anfang an diese Erwartungen erfüllt.

Es sind, wie die Fig. 182 u. 183 (a. v. S.) zeigen, in starken Zapfen aufgehängte retortenartige Gefässe mit aufrechtem Halse, aus feuerfestem Materiale, in starken eisernen Rüstungen und Hüllen aufgemauert bezw. ausgestampft. Die Zapfen aus einem Stück mit einem den Convertermantel umschliessenden anfänglich geschmiedeten, später gegossenen Ring sind auf Mauerpfeilern oder kräftigen eisernen Stützen aufgehängt und werden dadurch gedreht oder gewendet, dass der eine Zapfen mit einem starken Getriebe verkuppelt werden kann (Fig. 182, links), auf welches eine breite kräftige Zahnstange eingreift, die durch einen Kolben hin und her bewegt wird. Die Betriebskraft ist, wie für die meisten Bewegungen der Converteranlagen, gedrücktes Wasser, durch einfache Pumpen in Accumulatoren (belasteten Kolbenreservoiren) aufgespeichert und von da durch Leitungen entnommen, deren Speisung mittelst Handsteuerungen geregelt wird.

Sir Will. Armstrong soll Bessemer diese Art von Kraftübertragung wegen der Sicherheit und Ruhe der Bewegung angerathen haben. Der Wind tritt in das Innere des Gefässes durch den anderen, hohl hergestellten Zapfen und ein von dem letzteren zum eigentlichen Windkasten unter den Converterboden führendes Rohr. Man bemerkt in der Fig. 182 rechts eine Ventilanordnung, welche durch eine auf dem Zapfenende aufgetriebene excentrische Scheibe bewegt werden und den Wind absperren sollte, wenn bei Wendung des Gefässes dessen Inhalt über die Windeinlässe trat.

Man ersetzte diese nicht immer sicher wirkenden automatischen Windventile später dadurch, dass man die Steuerorgane der Converterdrehvorrichtungen durch die Steuerorgane für den Windzulass derart blockirte, dass das für den Einlauf des Materials umgelegt gewesene Gefäss erst aufgerichtet werden konnte, wenn der Wind vollen Zulass hatte.

Die Vertheilung des Windes erfolgt, von dem Windkasten *B* aus, durch die in den Boden eingesetzten steinernen Düsen oder „Ferne", kegelförmige Blöcke mit einer grossen Anzahl (neun bis elf) Durchbohrungen von etwa 10 mm Weite, welche aus Chamotte maschinell gefertigt, gebrannt, und in die Converterböden, die auf dem Windkastenboden (leicht auswechselbar) befestigt sind, eingemauert werden.

Die in der Fig. 183 links angedeutete Befestigung oder Sicherung durch Schrauben u. s. w. fällt heute grösstentheils fort.

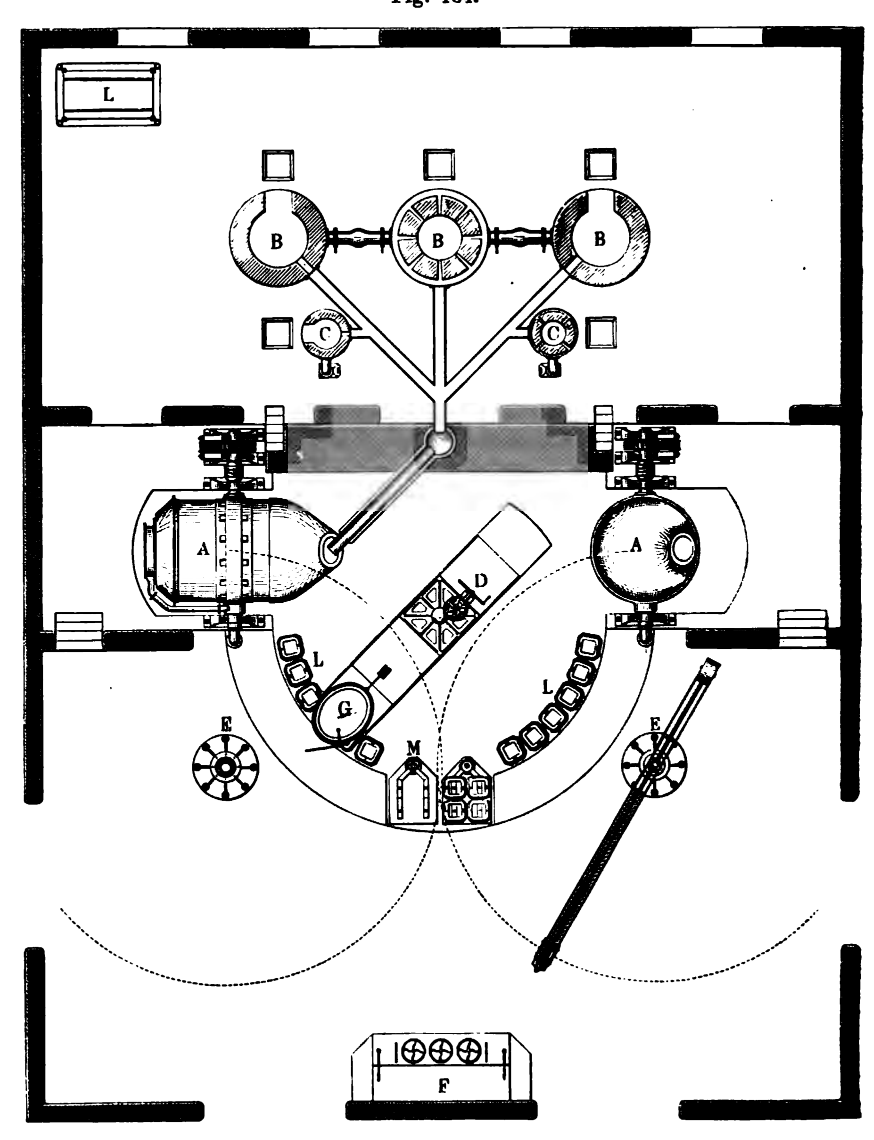
Die Ladung, heute 7500 bis 10 000 kg, aus in Cupolöfen umgeschmolzenem, häufig direct von den Hochöfen her entnommenem Roheisen von hohem Silicium- und Mangangehalte, nicht über 0,1 Proc. Phosphor und Spuren von Schwefel und Kupfer enthaltend, wird in den Converter, der umgelegt ist, eingelassen, der Wind angesetzt und nunmehr das Gefäss aufgerichtet, wobei starke Garben von Stücken und Metalltropfen ausgeworfen werden, bis die volle Badhöhe (nie unter 500 mm) über den Windeinlässen steht. Zuerst oxydiren sich Eisen, Mangan und unter steter Wärmezunahme das Silicium, indem die frei werdende Wärme das Bad nicht nur flüssig erhält, sondern nach und nach trotz des fortwährend steigenden Schmelzpunktes überhitzt. Zu gleicher Zeit geht der Graphit in gebundenen Kohlenstoff über, und es entsteht eine kiesel- und manganreiche Schlacke, welche ihre Säure auch aus dem Futter nimmt. Wenn diese erste Periode beendigt ist, zeigt sich am Halse eine gespitzte, orangegelbe Flamme, mit blauen Streifen und blauem Saum. Sodann tritt die Kochperiode ein, indem die eisenoxydhaltige Schlacke den Kohlenstoff des gefeinten Eisens unter Aufwallen und Bildung von Kohlenoxyd oxydirt. Dabei werden Schlacken und Eisentheilchen aus dem Halse ausgeworfen und eine stark leuchtende, stossweise flackernde Flamme, mit Eisenfunken untermischt, tritt auf, welche immer reichlicher Funken und Sternchen von verbrennendem Eisen entwickelt und zuletzt aufhört. Aller Kohlenstoff ist nunmehr oxydirt und jener Zustand im Bade eingetreten, der weiter oben als „verbrannt“ bezeichnet wurde. Es wird nun die Birne wieder umgelegt und nach Entnahme einer Schlacken- oder Kornprobe, um ganz sicher zu gehen, der zur Entfernung des Sauerstoffgehaltes, sowie zur Rückkohlung erforderliche Zusatz gemacht. Man setzt bei heissem Gang die abgewogene Spiegeleisenmenge wohl fest zu, hat aber später dasselbe stets umgeschmolzen und alle Converteranlagen zeigen besondere Schmelzöfen für diese Zusätze, in welchen man nach und nach die hervorstechende Wirkung des Mangans erkannte und immer mehr dieses Metall einführte, bis man zur Verwendung des früher S. 689 gekennzeichneten Ferromangans gelangte, dem später noch das Ferrosilicium (Mangansilicit) zur Seite trat.

Nach erfolgtem Zusatze wird zur besseren Mischung noch kurze Zeit (oft genau nach Gebläsetouren abgemessen) geblasen und dann der Converter umgelegt und in den auf einem hydraulischen Krahne stehenden Kessel (*G*, auf der folgenden Fig. 184, a. f. S.) ausgegossen, der das Metall dann weiter in die kreisförmig aufgestellten Gussformen (für Blöcke) vertheilt.

Man dreht nach erfolgter Entleerung der Charge den Krahn bei Seite und giesst das Gefäss ganz aus, sieht nach, ob keine zu starke

Ausfressungen da sind, wechselt wohl mal eine Ferne und kann unmittelbar zu einer neuen Charge schreiten, welche die Cupolofen-

Fig. 184.



anlage (auch Flammöfen sind anfänglich verwendet worden) inzwischen niedergeschmolzen hat.

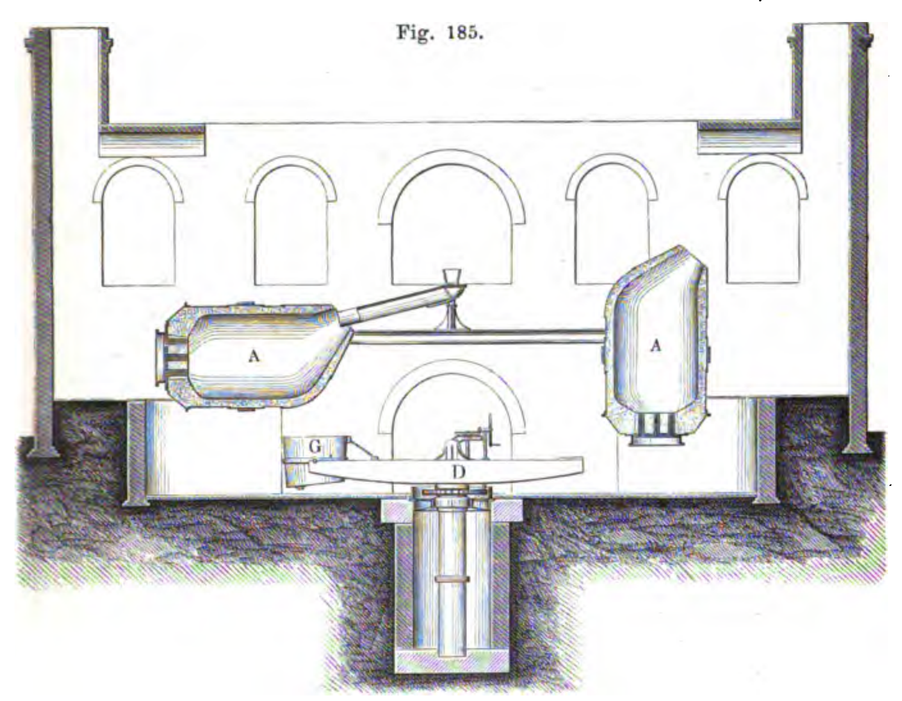
Eine ältere genau nach der Anordnung Bessemer's errichtete Anlage, die erste der bekannten Barrow Hematite Steel Co. in Lan-

cashire, welcher Anordnung auch die meisten ersten continentalen Anlagen gefolgt sind, ist in Fig. 184 und 185 dargestellt und leicht verständlich.

A A sind die beiden einander gegenüber liegenden Converter, deren Drehungsebenen zusammenfallen, *BB* die auf einer Erhöhung stehenden Schmelzöfen für die Ladung selbst, *C C* die gleichen Apparate für das Spiegeleisen.

D ist der hydraulische Giesskrahn mit der Pfanne *G*, *EE* sind die Hülfskrähne zum Ausheben der Blöcke und der Kerne, *F* der

Fig. 185.



Steuertisch, von wo aus die Vertheilung von Druckwasser und Wind geregelt wird und welcher drei Stahlräder und vier Stellhebel enthält, die im Ganzen sieben Ventile bewegen, die ihrerseits zwei Drehvorrichtungen, zwei Windeinlässe, einen Giesskrahn und zwei Blockkrähne beherrschen.

L in der Ecke oben links in der Grundrissfigur ist der Aufzug für die Cupolöfen, gleichfalls gewöhnlich mit Druckwasser bewegt, *M* bezeichnen Gruppenformen für Blöcke mit Giessen von unten her, die vielfach angewandt worden sind.

Bei neueren Anlagen werden die Converter nicht mehr einander gegenüber, sondern so gestellt, dass sich die Fortsetzungen ihrer Drehungsebenen unter einem gewissen Winkel schneiden oder auch parallel sind.

Besonders sind es die Nordamerikaner, die, frühzeitig gezwungen, ihre Bessemer-Anlage zur Schienenfabrikation (für die ersten Pacificlinien) auszunutzen, zu anderen Aufstellungen griffen, um rascher zu arbeiten und bereits 1876 ca. 50 Chargen in 24 Stunden bliesen, was heute jedes Werk kann, wenn Nachfrage vorhanden ist.

Man befolgte bei den amerikanischen und seither bei vielen europäischen Werken die Anordnung, Dammgruben (wie sie in Fig. 184 und 185 durch concentrische Kreise angedeutet sind) zu vermeiden und dafür mit allen Apparaten höher zu rücken, so dass schliesslich die Gichtdüsen der Cupolöfen 12 bis 13 m hoch über der Hüttensohle, die Oefen 4 m tiefer und die übrigen Dinge entsprechend angeordnet wurden. Ein solcher amerikanischer Aufbau ist in Fig. 185 erkennbar, dessen Einzelheiten nach dem Gesagten ohne Weiteres verständlich sind. Bei dem Bau der Krahne sind die Nordamerikaner von dem ursprünglichen Usus der Engländer abgewichen und haben Krahne mit Führung im Dachstuhl eingerichtet, welche mit geringerer Führungslänge des Tauchkolbens und deshalb mit weniger Wasserverbrauch betrieben werden können [1]).

Im Betriebe des Bessemer-Processes haben sich im Laufe der Entwickelung Aenderungen vollzogen, welche hohes theoretisches Interesse haben und im Folgenden kurz angedeutet werden sollen.

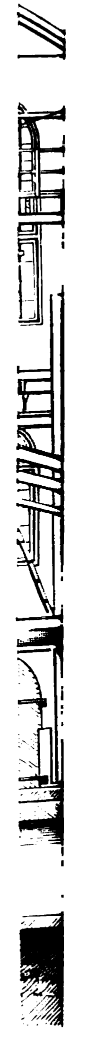
Eine der sorgfältigsten ältesten Untersuchungen des Processes und in ihrem Ergebniss für bestimmte Materialien noch maassgebend ist die von Kupelwieser angestellte und in der Oesterr. Zeitschr. 1867, S. 179 veröffentlichte (s. a. Dingler's Journ. **185**, 30).

Die Resultate der Untersuchungen, sowohl des Eisens als der Schackenproben, sind im Folgenden wiedergegeben:

Eisen	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Graphit	3,180	—	—	—	—
Chem. gebund. Kohlenstoff	0,750	2,465	0,909	0,087	0,234
Silicium	1,960	0,443	0,112	0,028	0,033
Phosphor	0,040	0,040	0,045	0,045	0,044
Schwefel	0,018	Spur	Spur	Spur	Spur
Mangan	3,460	1,645	0,429	0,113	0,139
Kupfer	0,085	0,091	0,095	0,120	0,105
Eisen	90,507	95,316	98,370	99,607	99,445

Schlacken	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Kieselsäure	40,95	46,78	51,75	46,75	47,25
Thonerde	8,70	4,65	2,98	2,80	3,45
Eisenmonoxyd	0,60	6,78	5,50	16,86	15,43
Manganmonoxyd	2,18	37,00	37,90	32,23	31,89
Kalkerde	30,36	2,98	1,76	1,19	1,23

[1]) Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten **3**, 445.



Schlacken	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Magnesia	16,32	1,53	0,45	0,52	0,61
Kali	0,18	Spur	Spur	Spur	Spur
Natron	0,14	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefel	0,34	0,04	Spur	Spur	Spur
Phosphor	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01

a Neuberger graues Roheisen (3517 kg grosse Charge) und Hochofenschlacke. *b* Nach der ersten Periode von 28 Minuten, 29 Düsen

Fig. 187.

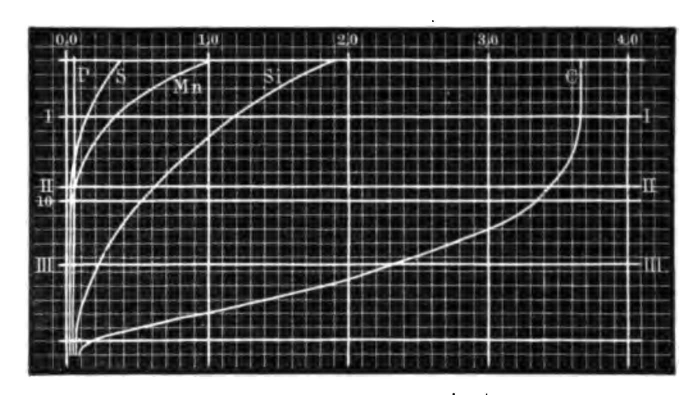
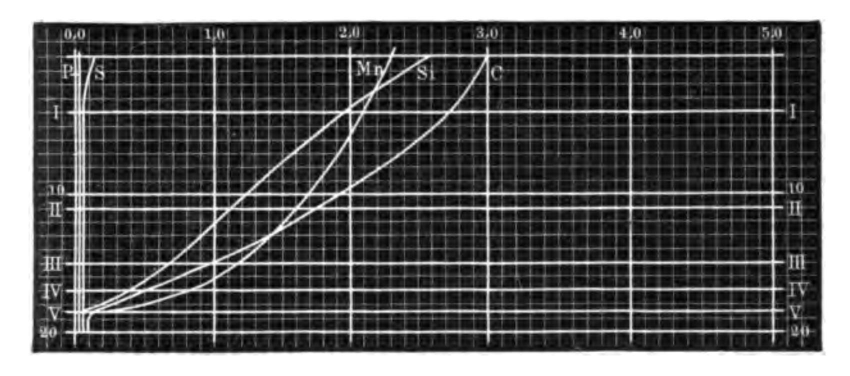


Fig. 188.



von 8 mm Durchmesser und 108 cm Pressung. *c* Nach der zweiten Periode von sieben Minuten, Pressung 97 bis 102 cm. *d* Nach der dritten Periode von drei Minuten bei 108 cm Pressung. *e* Fertiges Product (3058 kg) nach dem Eintragen von 168 kg Spiegeleisen.

Zeichnet man, wie nachstehend es bezüglich zweier anderer Chargenverläufe geschehen ist, die Resultate graphisch auf, so erkennt man leicht, dass anfangs nicht nur Silicium und Mangan, sondern auch etwas Kohlenstoff verbrannt ist. Kupelwieser hat sogar die Ver-

muthung ausgesprochen, dass der Kohlenstoff auch als Graphit ausgestossen wird und der Verfasser hat die Gegenwart dieser Kohlenstoffmodification in Seraing selbst beobachtet[1]).

Weitere Untersuchungen sind von Kessler ausgeführt und stellten, wie es die beifolgenden Diagramme, Fig. 187 und 188 (a. v. S.), zeigen, mit Klarheit fest, dass es zweierlei Verläufe des Verfahrens gäbe, einen kühlen und einen heissen Verlauf. Bei dem ersteren beginnt der Kohlenstoff erst zu verbrennen, wenn das Silicium schon sehr vermindert, das Mangan beinahe ganz verschwunden ist. Die heisse Charge dagegen zeigt, dass der Kohlenstoff gleichzeitig mit den anderen Bestandtheilen zu verbrennen beginnt. Bedingung hierzu ist nach späteren Untersuchungen von Müller aber eine hohe Temperatur und das Erscheinen der sogenannten Natriumlinie im Spectrum der Flamme, welche bei der erstgenannten Charge erst später sich zeigt.

Aehnliche Versuche wurden von Barker in „Atlas Works“, Sheffield, angestellt, welcher folgende Resultate erhielt:

	Roheisen				Stahl
	a	*b*	*c*	*d*	*e*
Graphit	2,519	—	—	—	—
Gebundener Kohlenstoff .	1,000	3,040	1,640	0,190	0,370
Schlacken	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
Silicium	2,260	0,955	0,470	Spur	Spur
Phosphor	0,073	0,070	0,070	0,070	0,059
Schwefel	0,107	0,091	0,098	0,093	0,090
Mangan	0,410	—	—	—	0,649

Snelus[2]) in Dowlais, Südwales, untersuchte ebenfalls frühzeitig diesen Gegenstand; *b* ist das Product nach der sechsten, *c* nach der neunten und *d* nach der dreizehnten Minute, gerade vor dem Zusatz des Spiegeleisens:

	Roheisen				Stahl
	a	*b*	*c*	*d*	*e*
Graphit	2,070	—	—	—	—
Gebundener Kohlenstoff .	1,200	2,170	1,550	0,097	0,566
Silicium	1,952	0,759	0,635	0,020	0,030
Phosphor	0,048	0,051	0,064	0,067	0,055
Schwefel	0,014	Spur	—	—	—
Mangan	0,086	—	—	—	—
Kupfer	—	—	—	—	0,039

Ueber die entweichenden Gase hat Snelus ebenfalls Unter-

[1]) Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten, 3, 269. — [2]) Journ. Iron and Steel Inst. 1, 39.



suchungen angestellt. Bei einer Chargedauer von 18 Minuten fand er dieselben nach Minuten wie folgt zusammengesetzt:

	2	4	6	10	12	14
CO_2 . . .	10,71	8,59	8,20	3,58	2,30	1,34
O	0,92	—	—	—	—	—
CO . . .	—	3,95	4,52	19,59	29,30	31,11
H } . . .	} 88,37	0,88	2,00	2,00	2,16	2,00
N }		86,58	85,28	74,83	66,24	65,55

Das Spectrum der Bessemer-Flamme ist zuerst von Roscoe untersucht worden; diese Untersuchung wurde dann von Watts fortgesetzt, und Lielegg, Snelus, sowie Brunner und Lichtenfels und Andere bearbeiteten ebenfalls diesen Gegenstand. Aus so erhaltenen Resultaten ergiebt sich, dass das Ende der Entkohlung dadurch angezeigt ist, dass gewisse dunkle Absorptionsstreifen verschwinden und ein ununterbrochenes Spectrum wieder erscheint. Ferner verschwinden die Manganlinien, sowie die Entkohlung bis gerade zur Stahlbildung vorgeschritten ist.

Die erhoffte Möglichkeit, mittelst des Spectroskops die Charge führen, bezw. unterbrechen zu können, wenn eine bestimmte Qualität erreicht sei, hat sich nicht verwirklicht.

Seit 1880 ist an die Seite des Bessemer-Processes das basische Converterverfahren getreten und hat eine sehr grosse Ausbreitung erreicht, deren Grenzen noch jetzt nicht übersehen werden können.

Dasselbe, von den Engländern Thomas und Gilchrist erfunden, wurde besonders auf deutschen Werken weiter ausgebildet und hat den Bessemer-Process sehr zurückgedrängt, weil phosphorreiche Erze in grosser Menge und Gleichmässigkeit vorhanden waren, z. B. in Ilsede bei Peine, und im Bereiche des deutschen, französischen, englischen und namentlich des luxemburgisch-lothringischen Juragebietes, Erze, die mit einem Mal eine herrschende Stellung bekamen.

Das Princip des Verfahrens ist wesentlich die Herstellung einer basischen Schlacke, aus welcher die Phosphorsäure nicht durch den Contact mit heissflüssigem Eisen ausgeschieden werden kann, was ja mit dem gewöhnlichen dreibasischen Phosphat ($Ca_3P_2O_8$) der Fall ist, welches sich in dem Puddelprocess bildet. Zu dieser Schlackenbildung ist die Abwesenheit der Kieselsäure Bedingung, weil die Verwandtschaft derselben zu den Basen wesentlich zum Zerfallen der Phosphate beiträgt und damit zum Rücktritt des Phosphors in das Eisen.

Zur Erreichung des Zieles war mithin die Herstellung eines basischen Futters Hauptbedingung und in der That umschliessen die Thomas-Gilchrist'schen Patente wesentlich nur die Methoden zur Herstellung des basischen Futters, da die Entphosphorung an sich kein Novum sein konnte, und da auch die Converterconstructionen u. s. w. denen des Bessemer-Processes unmittelbar nachgebildet worden sind.

Bei der Futterherstellung machte man die zufällige Entdeckung, dass todtgebrannter Kalk Monate lang keinerlei Veränderung durch Kohlensäureaufnahme zeigte und sich daher am besten zu solchen Verwendungen eignet.

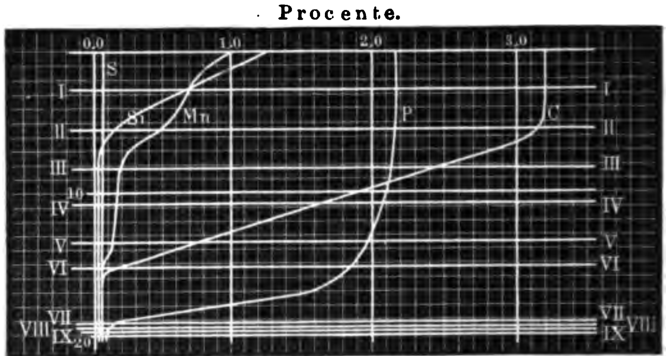
Die Nichtplasticität wurde nach vielen Versuchen durch die Anwendung von entwässertem Theer überwunden, welcher mit dem entsprechend zerkleinerten Material zu einer steifen Masse verarbeitet wurde, mit der man nach Belieben das Futter durch Einstampfen oder auch durch Verwenden von Formsteinen bildete.

Beim vorsichtigen Anwärmen etc. entgaste das Bindemittel unter Zurücklassung eines festen Rückstandes, der die Kalkkörner fest zusammenband und eine steinharte Masse bildete.

Wegen der Schwierigkeit, feine Düsenlöcher in Blöcken oder Formen herzustellen, wie bei dem sauren, feuerfesten Material, durch-

Fig. 189.

Procente.



bohrte man schliesslich den Boden nur mit einzelnen, etwas weiter gehaltenen Oeffnungen, durch die der Wind sich gut vertheilte (ein Verfahren, das durch Rühle v. Lilienstern schon früher für den Bessemer-Process eingeführt worden war).

Der Betrieb selbst verlief ähnlich wie beim Bessemern, und es wurde durchschnittlich heiss gearbeitet, das Roheisen hitzig eingeschmolzen und auf eine Lage gebrannten Kalkes in den Converter gelassen, aufgerichtet und unter starkem Druck geblasen.

Auch die Reactionen verlaufen ähnlich wie beim Bessemer; Mangan und Silicium fingen zusammen an, zu verbrennen, und wenn die Charge heiss war, gesellte sich der Kohlenstoff dazu, sonst beginnt dessen Verbrennung später.

Die Untersuchungen des Processes durch Finkener, Stead, Müller u. A. ergaben die neue Thatsache, dass die Entphosphorung eintritt, wenn alle anderen Bestandtheile entfernt sind und dann erst die eigentliche Schlackenbildung be-

ginnt und in wenigen Minuten sich abwickelt. Vorher besteht, besonders nach Müller's Untersuchungen, die Schlacke aus mehr oder minder unveränderten Kalkkörnern, durch Metalloxyde und -silicate zusammengeklebt.

Der Verlauf der Reactionen wird durch das beifolgende Diagramm am besten gekennzeichnet (Fig. 189), worin man sieht, dass erst nach fast vollständiger Entkohlung der Phosphor zu verbrennen anfängt.

Die Curven der anderen Elemente verlaufen ähnlich wie beim Bessemer und giebt es auch hier warme und kühle Chargen, doch überwiegen im Allgemeinen die ersteren.

Ein basischer Converter ist in Fig. 190 (a. f. S.) dargestellt und giebt deutlich die Verhältnisse des Bodenanschlusses und der anderen Windzulassconstructionen wieder, welche durchweg nach dem bereits erwähnten Princip Rühle's v. Lilienstern angeordnet sind.

Bei der basischen Converterarbeit hat man gleich in der Einführungszeit verschiedene Abweichungen in der gegenseitigen Anordnung der Apparate eingeführt, welche namentlich eine Erleichterung des Schlackenabgiessens und die Unabhängigkeit des Blockgiessens von der Convertirung selbst zum Ziele hatten.

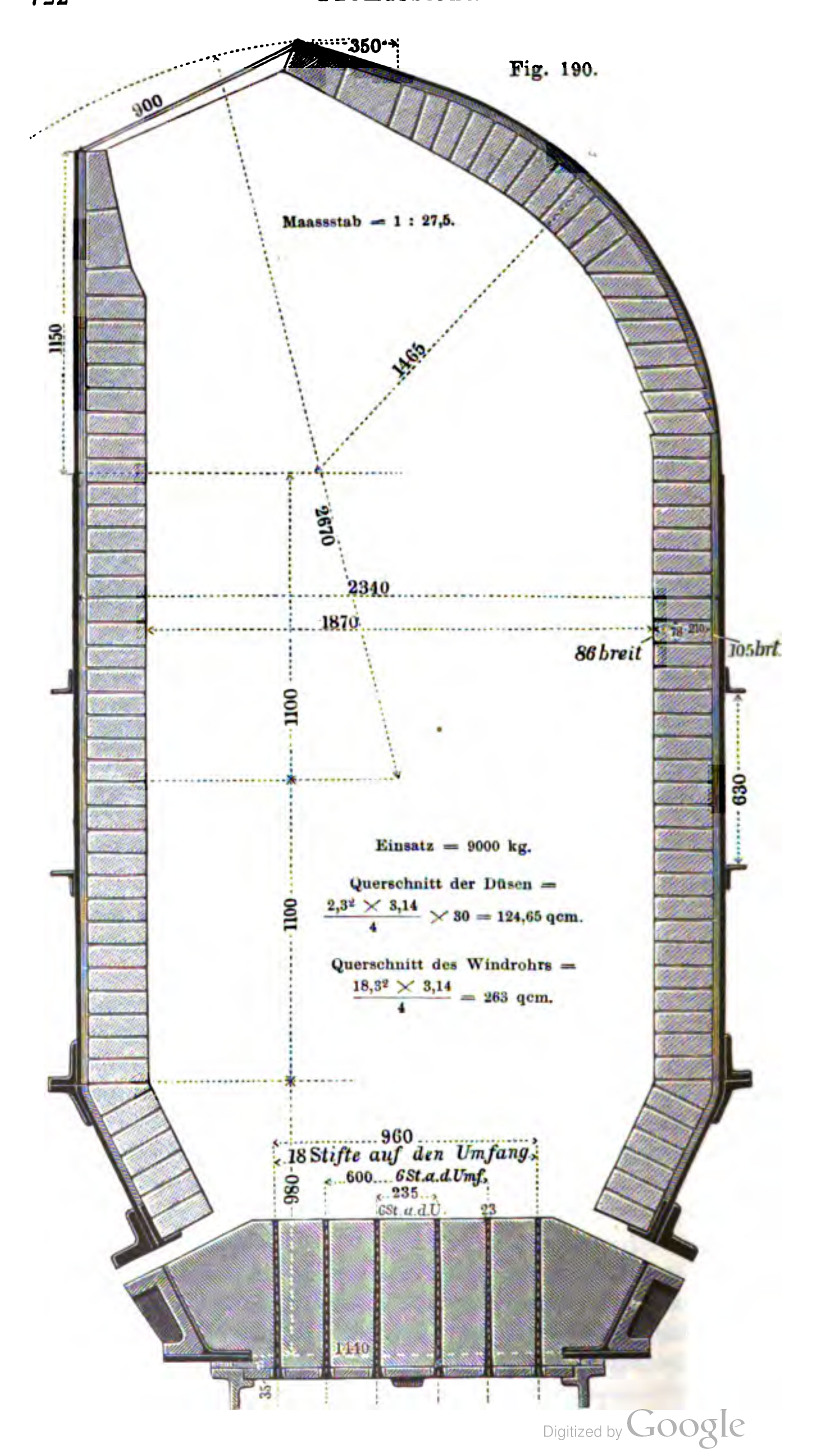
Man ordnete vielfach die Converter in Reihen mit parallelen Drehungsebenen und führte eine Giessvorrichtung vor denselben her, die dann in eine andere Halle gelangte, wo das Giessen der Blöcke und deren Weiterverarbeitung stattfanden. Durchweichungsgruben oder kleine Rollöfen vermitteln den betrieblichen Zusammenhang des Birnenbetriebes und der weiteren Verarbeitung, ohne dass beide in eine gegenseitige Abhängigkeit oder Zwangslage gerathen können.

Man hat jetzt Walzwerke eingerichtet, welche die Gussblöcke mehr oder minder unmittelbar in Walzstücke von bis über 100 m Länge verwandeln, die sofort zerschnitten und als Halbfabrikat verkäuflich sind. Formeisen kann unter Umständen auch direct gefertigt werden, doch ist hierbei ein Vorwärmen in Oefen meist erforderlich.

Noch ist anzuführen, dass die Schlacke des Thomas-Verfahrens, mit welcher man zuerst mittelst eines von Scheibler angegebenen Verfahrens ein gewisses Kalkhydrat herzustellen versuchte, nunmehr direct vermahlen und als Düngemittel verkauft wird, dessen Würdigung seitens der Landwirthschaft stetig zugenommen hat.

Die Durchschnittszusammensetzung derselben ist nach Hasenclever folgende:

Phosphorsäure	16,8	bis	19,2
Kieselsäure	6,6	„	7,4
Kalk	49,0	„	53,3
Magnesia	2,5	„	7,1
Eisenoxyd	4,4	„	4,9



350
Fig. 190.
900
Maassstab = 1 : 27,5.
1150
1465
2670
2340
1870
86 breit
105 brt
1100
630
Einsatz = 9000 kg.
Querschnitt der Düsen = $\frac{2,3^2 \times 3,14}{4} \times 30 = 124,65$ qcm.
Querschnitt des Windrohrs = $\frac{18,3^2 \times 3,14}{4} = 263$ qcm.
1100
960
18 Stifte auf den Umfang
980
600 6 St. a. d. Umf.
235
6 St. a. d. U.
23
1140
35

Eisenoxydul	7,9 bis 10,7
Manganoxydul	3,4 „ 4,7
Schwefelcalcium	0,9 „ 1,0 [1]).

Die nach Aufstellungen **Hilgenstock's** berechnete Formel einer Schlacke mit

48 Proc. CaO, 20 Proc. P_2O_5, 6 Proc. SiO_2, 19 Proc. $\left\{\begin{matrix}FeO\\MnO\end{matrix}\right.$ + 4 Proc. MgO, 1 Proc. CaS ist entweder

$$Ca_4P_2O_9 + Ca_4SiO_6$$

oder

$$Ca_4P_2O_9 + Ca_2SiO_4 + 2\left\{\begin{matrix}CaO\\MgO\end{matrix}\right.$$ [2]).

Von anderen Methoden, um Roheisen in Stahl zu verwandeln, mögen hier noch die folgenden kurz erwähnt werden.

Réaumur deutete schon 1722 an, dass man die Umwandlung durch Einwirkung von reinen Eisenerzen auf Roheisen bewirken könne; dieses Princip wurde später von anderen Chemikern bearbeitet, und **Uchatius** gelang es zuerst 1858, dasselbe praktisch auszuführen. Man schmolz zu diesem Zwecke gutes Weisseisen mit Eisenspath und etwas Braunstein in Tiegeln ein; als Oxydationsmittel wurden, besonders für Ausführungen von Puddelprocessen in Flammöfen, auch Natronsalpeter und andere oxydirende Substanzen empfohlen. Neben diesen Versuchen, Eisenerze auf Roheisen einwirken zu lassen, welche wenig Erfolg hatten, gingen andere her, welche, zum Theil auch auf **Réaumur**'sche Erfahrungen zurückgreifend, die Herstellung von Stahl durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit Schmiedeeisen zum Zweck hatten. Diese Methode, welche zuerst von E. und P. **Martin** in Sireuil in Frankreich 1864 im Grossen angewandt wurde, hatte erst Erfolg, als **Siemens** seinen Regenerativofen den Erfindern zur Verfügung stellte, denen in gewöhnlichen Flammöfen das Flüssigmachen der Einsätze nicht recht gelingen wollte.

Eine neuere Form eines solchen Regenerativofens ist in Fig. 191 bis 193 (S. 724 bis 726) dargestellt, von welchen Fig. 191 den Verticaldurchschnitt, Fig. 192 den Seitenaufriss und Fig. 193 den Durchschnittsaufriss nach der Linie *AB* darstellt. Die Gase des Regenerators gehen durch die Röhren *G G'* in die Kammer *C*, deren durchbrochenes Gewölbe durch die abziehende Ofenflamme zur Weissgluth erhitzt ist; zugleich tritt Luft in die ebenfalls erhitzte Kammer *D* ein und geht nebst den Gasen durch die aufrechten Züge nach dem Schmelzofen, dessen Herd *k* aus feuerfestem Sand besteht. Die darüber schlagende Flamme gelangt dann in die Kammern *C'* und *D'* und erhitzt dieselben zur Weissgluth, während *C* und *D* sich abkühlen. Man dreht dann die

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure 1884, S. 207. — [2]) **Dürre**, Anlage und Betrieb der Eisenhütten 3, 301 u. ff.

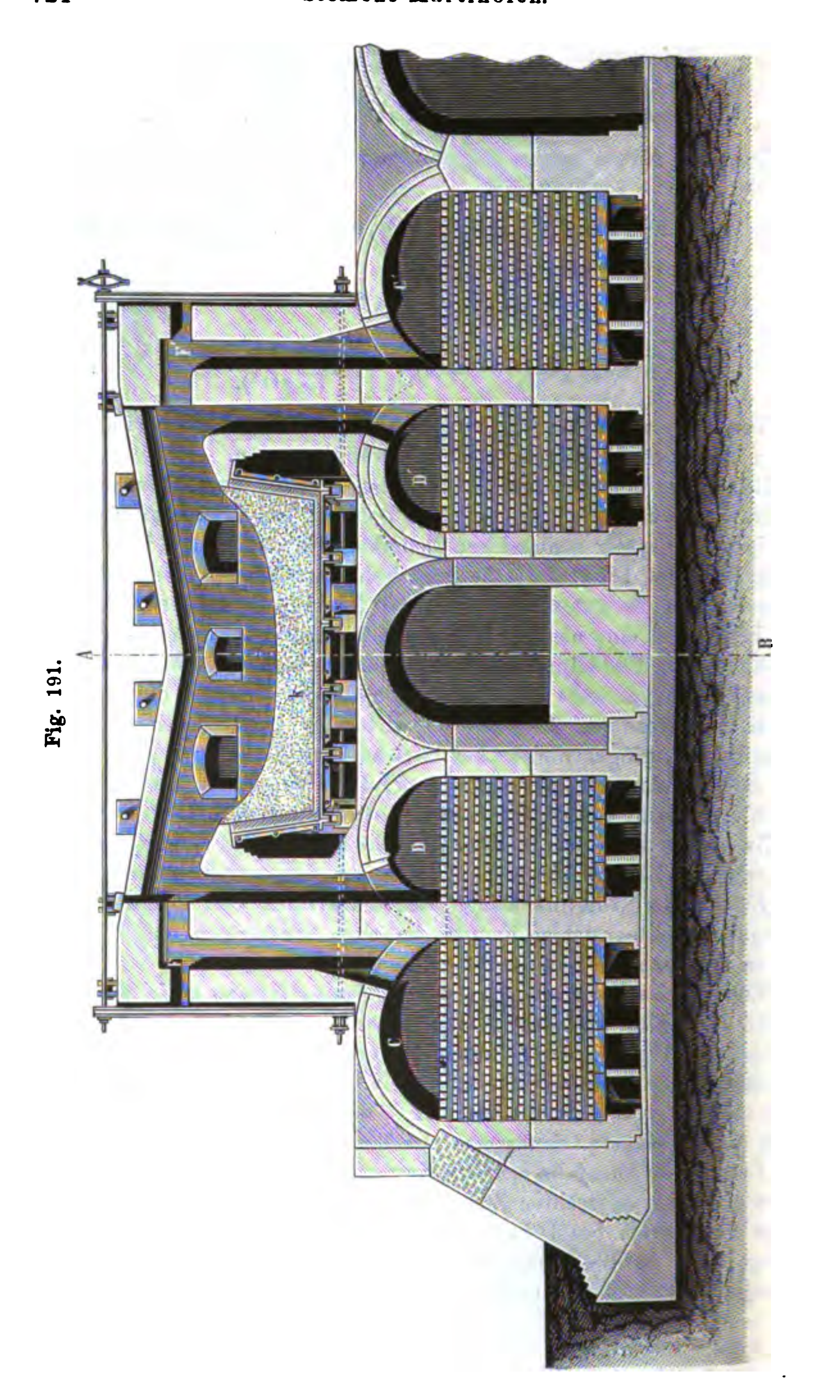


Fig. 191.

Wechselventile V und V' so, dass Gas und Luft durch C' und D' einströmen und indem die Flamme über den Herd spielt, C und D wieder erhitzt. Auf diese Weise bleibt der Ofen in fortlaufendem Betriebe.

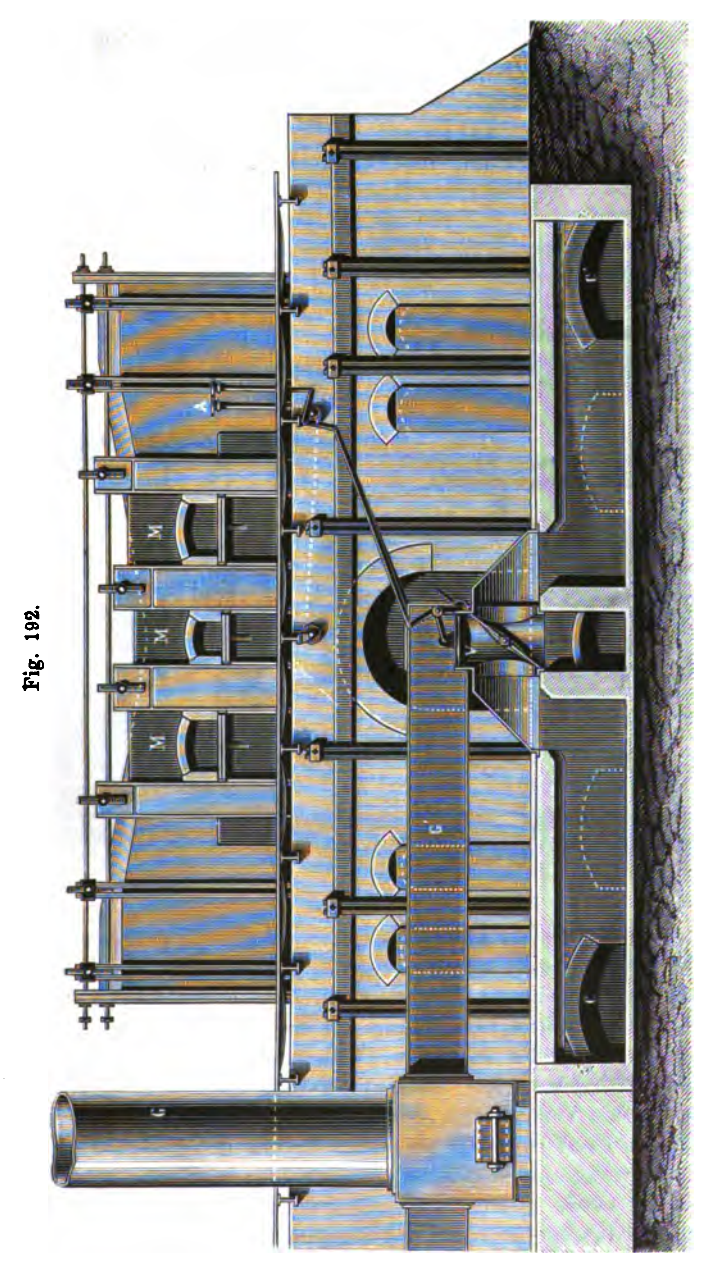
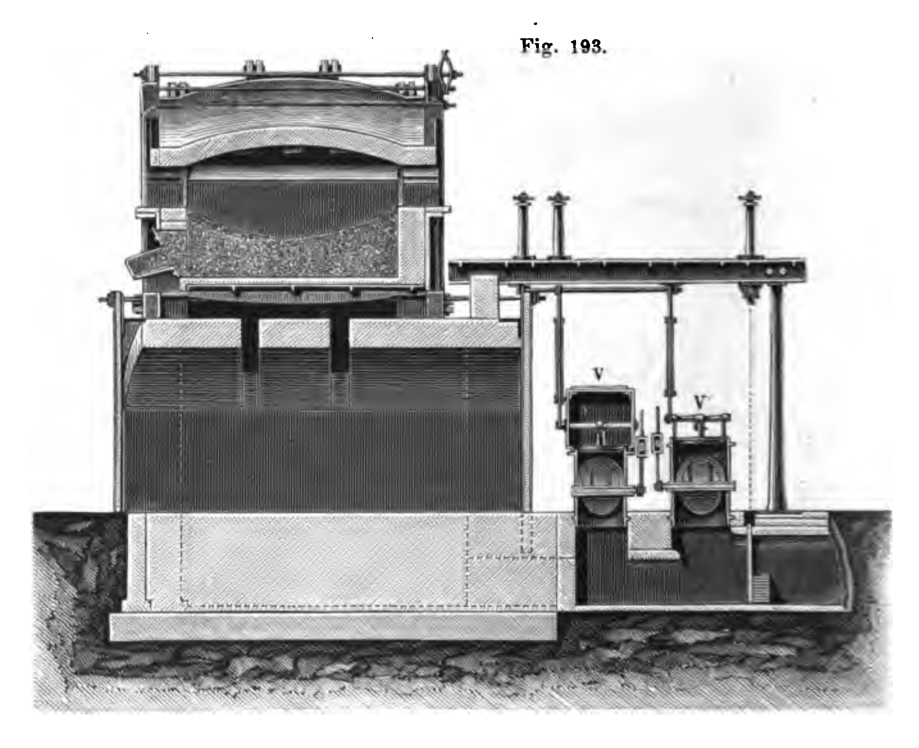


Fig. 192.

Da die verschiedenen Theile desselben eine sehr hohe Temperatur auszuhalten haben, so müssen sie aus feuerfesten, aus fast reiner Kieselerde bestehenden Steinen aufgebaut sein.

Als Rohmaterial benutzt man Holzkohlenroheisen, Luppen von Schmiedeeisen, Stahlabfälle und Rotheisenerz. Häufig setzt man auch zur Rückkohlung am Ende Spiegeleisen oder Ferromangan zu. Durch die Einwirkung des Eisenerzes werden nicht nur Silicium und Mangan, sondern auch Schwefel und Phosphor zum grössten Theile abgeschieden. Indem man den Herd mit Dolomit ausfüttert und noch ausserdem

Fig. 193.



Kalkzusätze anwendet, kann man auch so phosphorreiches Roheisen in Stahl verwandeln.

Der vorübergehende Erfolg der drehbaren Puddelöfen hat dazu geführt, eine ähnliche Einrichtung bei der Fabrikation von Stahl anzuwenden. Pernot's rotirender Tellerofen, welcher in Frankreich erfunden worden war, hat als Martin-Ofen noch mehr geleistet, ist aber, ausser als Versuchsofen, nicht eigentlich mehr anzutreffen. Der tellerförmige Herd ruht auf einer Karre, um den Boden wegnehmen zu können, wenn man den Herd reinigen oder frisch ausschlagen will. Derselbe ist etwas geneigt und um eine Achse drehbar; man erhitzt durch einen Gasgenerator und Regeneration und lässt, wenn die Stahl-

mischung geschmolzen ist, den Herd etwa drei Umdrehungen in der Minute machen.

In allerneuester Zeit hat man die Regeneratoren ganz vom Ofen abgetrennt und in cylindrische Mäntel gesteckt. Dadurch ist der Ofen selbst zugänglicher geworden. Die Generatoren werden jetzt meist mit Gebläse betrieben und der ganze Siemens-Martin-Betrieb hat neben dem Bessemer- und Thomas-Betriebe eine berechtigte Stellung (für gewisse Qualitäten) sich errungen.

Als ein besonderes Product ist noch der Damaststahl oder Wootz zu erwähnen, welcher von den Eingeborenen in Indien dargestellt wird. Der indische Stahl war schon im Alterthume geschätzt; der jetzt als Wootz bezeichnete wurde zuerst 1795 von Bombay an die Royal Society geschickt und man glaubte, dass er seine vorzüglichen Eigenschaften einem Gehalte an Aluminium verdanke. Zu seiner Darstellung wird das aus reinen Erzen auf die schon beschriebene Weise gewonnene Eisen in kleinen Stücken mit Holz von *Cassia auriculata* und zwei grossen Windenblättern zusammen in Tiegel gebracht, deren Deckel gut lutirt wird, und dieselben in einem Gebläseofen so stark erhitzt, dass die äussere stahlartige Schicht zu schmelzen anfängt, während der innere Theil nur teigartig wird. Das Product wird dann wiederholt ausgeschmiedet und bildet so ein inniges Gemisch von kohlenstoffärmerem und kohlenstoffreicherem Eisen, welches sehr hart und zugleich sehr elastisch ist und im gehärteten Zustande durch Anätzen mit Säuren wellige oder adernförmige Figuren zeigt, da der kohlenstoffreichere Theil weniger löslich ist, als der kohlenstoffärmere.

Unächten Damast erhält man durch Zusammenschweissen von Eisendraht und Stahldraht unter wiederholtem Drehen und Winden.

Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung verschiedener Stahlsorten; die von Bessemer sind schon oben angegeben.

	αC	βC	Si	P	S	Mn	Cu	Co u. Ni
a)	1,129		Spur	—	Spur	—	Spur	—
b)	0,627	0,105	0,030	—	0,003	0,120	—	—
c)	1,180		0,330	0,020	—	Spur	0,300	0,120
d)	0,501		0,106	0,096	0,002	0,144	—	—
e)	1,336	0,312	0,043	—	—	—	—	—

a) Steyerischer Frischstahl, b) Englischer Gussstahl, c) Krupp's Kanonenstahl, d) Englischer Puddelstahl, e) Indischer Wootz.

Guter Stahl hat eine weissgraue Farbe und ein feines, gleichförmiges Korn; nach wiederholtem Ausstrecken nimmt er häufig einen muscheligen Bruch an. Beim Erhitzen schmilzt er früher als Schmiedeeisen, lässt sich aber schwieriger schweissen und schmieden als dieses; er schmilzt zwischen 1500 und 1700° und absorbirt dabei leicht Stick-

stoff, Kohlenoxyd oder Wasserstoff, welche bei zu heissem Giessen ihn blasig machen. Da dieses bei grösseren Gussstücken schwer zu vermeiden ist, so benimmt man ihm diese Eigenschaft durch Erstarren unter Druck, z. B. nach Whitworth's Verfahren, welcher den geschmolzenen Stahl einem äusserst hohen hydraulischen Druck aussetzt, wodurch er nicht nur gleichförmig wird, sondern auch an Elasticität und Festigkeit zunimmt. Krupp erreicht dasselbe, indem er flüssiges Kohlendioxyd als Druckmittel anwendet. Bei Luftzutritt öfters geglüht, wird der Stahl grobkörnig und mürbe durch Verlust von Kohlenstoff; solcher verbrannter Stahl erhält durch Glühen mit Kohlenpulver seine ursprünglichen Eigenschaften wieder.

Kühlt man ihn im glühenden Zustande rasch ab, so wird er gehärtet, und zwar nimmt die Härte zu, je höher er erhitzt war und je kälter und wärmeleitender die Ablöschungsflüssigkeit ist. Salzlösungen, verdünnte Säuren und Quecksilber härten mehr als reines Wasser, dagegen Oele, Wachs, Seife u. s. w. weniger. Plinius erwähnt schon, dass man feinere Instrumente in Oel ablösche, da sie durch Wasser zu spröde würden.

Da man durch blosses Ablöschen den Grad der Härte nicht gut in der Gewalt hat, so erzielt man erst eine grössere Härte als die verlangte, und erweicht dann wieder durch Anlassen oder Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur, worauf man rasch abkühlt. Beim Erhitzen überzieht sich der Stahl mit gewissen Anlauffarben, welche als Kennzeichen der gewünschten Temperatur dienen.

Die folgende Tabelle giebt die Temperaturen, bei der diese Farben entstehen, und die Gegenstände, die dabei gehärtet werden.

220°	230°	255°	265°
Blassgelb	Strohgelb	Braun	Braun mit Purpurflecken
Chirurgische Instrumente	Rasirmesser Federmesser Grabstichel	Scheeren Meissel	Aexte Hobeleisen Taschenmesser

277°	288°	293°	316°
Purpur	Hellblau	Dunkelblau	Schwarzblau
Tischmesser	Säbelklingen Uhrfedern	Feine Sägen Bohrer Rapiere Dolche	Stichsägen Handsägen

Die Gegenstände bleiben naturgemäss um so härter, je weniger hoch man sie beim Anlaufen erhitzt hat.

Guter, schmiedbarer, schweissbarer und schmelzbarer Stahl enthält 0,6 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff; je ärmer er daran ist, um so weicher, und je reicher daran, um so härter und feinkörniger ist er. Gegen Schwefel scheint er weniger empfindlich zu sein als Schmiedeisen;

Phosphor erzeugt Kaltbrüchigkeit und zwar um so mehr, je kohlenstoffreicher der Stahl ist. Silicium macht ihn härter, schmelzbarer, aber schlechter schweissbar; Mangan hebt diese Wirkung in gewissem Grade auf. Auch Wolfram und Chrom, sowie Nickel ertheilen ihm gewisse, für einige Zwecke werthvolle Eigenschaften. Man stellt neuerdings mit Nickelstahl sehr widerstandsfähige Panzerplatten her, welche man versuchsweise auch mit gehärteten Chromstahlgranaten beschossen hat.

Die zahlreichen Verwendungen der verschiedenen Eisensorten sind so allgemein bekannt, dass es nicht nöthig ist, auf sie hier weiter einzugehen; es sollen nur zwei weniger bekannte erwähnt werden.

Gepulvertes Eisen (*Ferrum alcoholisatum*) ist schon seit längerer Zeit in der Medicin im Gebrauch und wurde früher, namentlich in Steyermark, durch Verarbeitung in Stampfmühlen und Sieben des Pulvers gewonnen. Jetzt ist es in der Pharmacopoe durch reducirtes Eisen (*Ferrum Hydrogenio reductum*) ersetzt, das durch Erhitzen von Eisenoxyd in Wasserstoff erhalten wird, und dem gewöhnlich eine gewisse Menge von Monoxyd beigemischt ist.

Eisenschwamm erhält man im Grossen durch die Reduction gebrannter Eisenkiese oder auch anderer Eisenerze und benutzt ihn als ein ausgezeichnetes Mittel zur Filtration und Reinigung von Trinkwasser.

Eisen und Wasserstoff.

(449) Als Carius und Wanklyn[1]) wasserfreies Ferrojodid mit Zinkäthyl, $(C_2H_5)_2Zn$, in Gegenwart von Aether behandelten, erhielten sie neben Zinkjodid ein Gasgemenge, bestehend aus Aethylen, C_2H_4, Aethan, C_2H_6, Butan, C_4H_{10}, und Wasserstoff. Der Rückstand bildete nach dem Waschen mit Aether ein metallisches, eisenähnliches Pulver, welches an trockener Luft sich nicht veränderte, beim Erhitzen Wasserstoff entwickelte und von destillirtem Wasser unter Freiwerden von Wasserstoff in ein Gemisch von metallischem Eisen und Ferroxyd verwandelt wurde, woraus hervorzugehen scheint, dass es neben dem ersteren eine Verbindung von Eisen mit Wasserstoff, wahrscheinlich FeH_2, enthielt.

Das durch Elektrolyse abgeschiedene Eisen occludirt sein 13faches Volum Wasserstoff[2]).

Oxyde des Eisens.

(450) Das Eisen bildet zwei basische Oxyde, das Monoxyd oder Ferroxyd, FeO, und das Sesquioxyd oder Ferrioxyd, Fe_2O_3, welche

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 120, 74. — [2]) C. Roberts, Chem. News 31, 137. Ueber die Abscheidung von wasserstofffreiem Eisen vergl. A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., 148.



beide sich zu dem magnetischen Ferroferrioxyd, Fe_3O_4, verbinden. Von diesen kommen die zwei letzteren als Mineralien vor und sind schon längst zum Ausbringen von Eisen, sowie auch zu arzneilichen Zwecken benutzt worden.

Der Eisenrost, welcher ein Ferrihydroxyd ist, soll schon von Aeskulap als Heilmittel gebraucht worden sein; ausser diesem erwähnt Dioskorides noch *σκωρία σιδήρου*, was wohl Hammerschlag bedeutet, als ein dem Rost ähnliches, aber weniger wirksames Mittel. Das Rotheisenerz wird von ihm *αεματίτης*, Blutstein, genannt, und er giebt an, dass man ihn auch künstlich durch Glühen des Magnetsteines bereite.

In ähnlichem Sinne erwähnt Plinius den Eisenrost, den Hammerschlag (*Squama ferri*), den Blutstein (*Haematites*), und den Magnetstein (*Magnes*), dessen Wirkung auf Eisen er beschreibt.

Das gelbrothe und rothe Eisenoxyd wird bei Geber *crocus martis* genannt; über seine künstliche Darstellung geben die späteren Chemiker viele Vorschriften; das künstlich dargestellte schwarze Oxyd wurde seit 1735 als *aethiops martis* bezeichnet. Lange Zeit unterschied man diese Verbindungen nur nach ihren medicinischen Wirkungen; die Anhänger der Phlogistontheorie betrachteten sie als Verbindungen von Eisenkalk mit verschiedenen Mengen von Phlogiston; so zeigte Scheele 1777, dass der Niederschlag, den ein Alkali in einer Eisenvitriollösung erzeugt, an der Luft zu *crocus martis* wird, und dass dabei Feuerluft verschwindet, woraus nach seiner Ansicht hervorgeht, dass der anfänglich gefällte Eisenkalk bei seinem Uebergange in *crocus* Phlogiston abgiebt. Lavoisier unterschied zwei Oxyde, den *aethiops* und *crocus*; Andere, wie Berthollet, glaubten, es existire eine grosse Menge derselben, und bis 1811 waren die Meinungen sehr getheilt; Gay-Lussac schloss dann aus seinen Versuchen, dass ausser dem niederen und höheren Oxyd noch eine intermediäre Verbindung existire, was die Untersuchungen von Berzelius bestätigten.

(451) Eisenmonoxyd oder Ferroxyd, FeO, erhält man als schwarzes Pulver, wenn man Wasserstoff über auf 300° erhitztes Sesquioxyd leitet. Dasselbe oxydirt sich unter Erglühen an der Luft, verliert aber diese Eigenschaft, wenn man es nach dem Erkalten 12 Stunden lang in einer Wasserstoffatmosphäre liegen lässt (Siewert). Wenn man Ferroxalat, FeC_2O_4, bei Luftabschluss auf 150 bis 160° erhitzt, so erhält man ein Gemisch von Monoxyd mit Eisen, da sich im Mittel auf 56 Raumtheile Kohlenoxyd 68 Raumtheile Dioxyd entwickeln (Liebig). Trägt man Ferroxalat in kochende Kalilauge ein, so erhält man das Monoxyd als sammetschwarzes Pulver, welches beim Auswaschen an der Luft etwas Sauerstoff absorbirt (Böttger).

Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$, entsteht, wenn man ein reines Ferrosalz bei Luftabschluss mit Kalilauge oder Natronlauge zersetzt; es

bildet einen weissen Niederschlag, welcher bei möglichstem Luftabschluss mit heissem Wasser und Aether gewaschen und in mit Wasserstoff gefüllten Gefässen aufbewahrt werden muss. Da ein vollständiger Luftabschluss bei seiner Darstellung kaum möglich ist, so erhält man das Ferrohydroxyd als schön grüne, zerreibliche Masse [1]).

An der Luft erhitzt es sich, oft bis zum Glühen, indem es zu Sesquioxyd oxydirt wird; es absorbirt begierig Kohlendioxyd, wobei es sich erwärmt und schwärzt; in Säuren löst es sich mit starker Wärmeentwickelung. Das feuchte Hydroxyd färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme erst schmutzig grün und dann braun. Eisenhydroxyd entsteht auch durch Einwirkung von reinem, lufthaltigem Wasser auf Eisen; dasselbe löst sich in etwa 150 000 Thln. Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen Geschmack der Ferrosalze hat.

(452) Das magnetische Eisenoxyd oder Ferroferrioxyd, Fe_3O_4, findet sich, wie schon bei den Eisenerzen erwähnt wurde, in mächtigen Massen als Mineral, das Magneteisenerz oder Magnetit genannt wird. Es krystallisirt im regelmässigen System, namentlich in Octaëdern, Dodekaëdern und deren Combinationen, hat eine eisenschwarze Farbe und mehr oder weniger starken Metallglanz. Häufig tritt es in körnigen und derben Massen auf und findet sich auch manchmal in Sümpfen als erdige Masse, welche Eisenmulm genannt wird. Reine Krystalle des Minerales haben das spec. Gew. 5,18, das des körnigen und derben wechselt, da es häufig Magnesia, Kalk, Titanoxyd u. s. w. enthält und oft theilweise höher oxydirt ist. Künstlich erhält man es, indem man Eisenfeile oder feinen Eisendraht mit Natriumsulfat auf starke Rothgluth erhitzt. Ebenso bildet es sich auch, wenn man Schwefelkies anwendet [2]).

Die eigenthümliche Erscheinung, dass dieses Erz Eisen anzieht und durch Bestreichen dasselbe magnetisch macht, war schon früh bekannt. Nach einigen soll ein gewisser Magnes dieses Verhalten zuerst beobachtet haben, während Andere angeben, es komme von Magnesia, wo dieses Mineral vorkommt, und hierfür scheint zu sprechen, dass Plato und Theophrast es den Heraklitischen Stein nennen, was daher rühren soll, dass die lydische Stadt Magnesia auch Heraklea geheissen habe. Nicht aller Magneteisenstein jedoch zeigt die Erscheinung des Magnetismus.

Wenn man Eisen an der Luft glüht, so überzieht es sich mit einer Schicht von Hammerschlag, welche ein Gemisch oder eine Verbindung von Monoxyd und Sesquioxyd in wechselnden Verhältnissen ist; die innerste, schwarzgraue, spröde Schicht hat annähernd die Zusammen-

---

[1]) G. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 36, 101. — [2]) Gorgeu, Bull. Soc. chim. 47, 748.



setzung 6 FeO + Fe_2O_3. Wird aber Eisen rasch in Sauerstoff oder in der Gebläseluft verbrannt, so entsteht das magnetische Oxyd, welches man auch als Hüttenproduct beobachtet hat; bei dem grossen Hamburger Brande fand man Nägel in eine Masse von octaëdrischem Magneteisen verwandelt.

Ferroferrioxyd entsteht auch, wenn man Wasserdampf oder Kohlendioxyd über glühendes Eisen leitet, während umgekehrt Wasserstoff und Kohlenoxyd alle Oxyde des Eisens bei Rothgluth zu Metall reduciren.

Löst man das schwarze Oxyd in Salzsäure, oder nimmt man ein Gemisch eines Ferrosalzes und Ferrisalzes im richtigen Verhältniss und setzt ein Alkali hinzu, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der zu einer schwarzbraunen, spröden Masse austrocknet, welche ein dunkelbraunes Pulver giebt. Dieses Hydroxyd enthält gegen 7 Proc. Wasser, entsprechend der Formel $Fe(OH)_2Fe_2O_3$, und ist magnetisch, weshalb man es leicht von etwa beigemischtem Sesquioxyd trennen kann (Liebig und Wöhler).

Der oben erwähnte Franklinit, welcher isomorph mit Magnetit ist, lässt sich künstlich darstellen, indem man ein Gemisch von Natriumsulfat mit Zinksulfat, Eisensulfat und Mangansulfat und einem Reductionsmittel, wie Eisensulfid, bei hoher Temperatur zusammenschmilzt (Gorgeu).

(453) Eisensesquioxyd oder Ferrioxyd, Fe_2O_3, ist eines der wichtigsten Eisenerze und findet sich als Eisenglanz, der in Rhomboëdern und Scalenoëdern krystallisirt, eine stahlgraue Farbe hat und in dünnen Blättchen, wie er als Eisenglimmer vorkommt, durchscheinend roth ist. Wie schon früher erwähnt, findet sich der krystallisirte Hämatit in prachtvollen Krystallen auf der Insel Elba, von der Virgil in der Aeneïde sagt: „*Insula inexhaustis chalybdum generosa metallis.*" Die Krystalle haben das spec. Gew. 5,19 bis 5,25. Gewöhnlich kommt der Rotheisenstein in Massen vor, welche ein strahliges oder schaliges Gefüge haben und wird dann Blutstein oder rother Glaskopf genannt; häufig findet er sich auch derb oder in stalactitischen Formen oder auch erdig als Eisenrahm.

Das Mineral Martit ist ebenfalls reines Eisenoxyd; es krystallisirt in denselben Formen wie Magneteisen und ist wahrscheinlich eine Pseudomorphose desselben. Rother Thoneisenstein, rother Ocker, Rötheln u. s. w. sind Gemenge des Oxyds mit Thon.

Künstlich lässt sich Eisenoxyd auf verschiedene Weise erhalten; es bildet sich, wenn man das reine Hydroxyd oder ein Eisensalz mit flüchtiger Säure an der Luft glüht; man erhält so ein stahlgraues Pulver, das, wie alles Ferrioxyd, beim Zerreiben ein braunrothes Pulver giebt und das specif. Gew. 5,17 hat.

Krystallisirt erhält man es durch Einwirkung von dampfförmigem Eisenchlorid auf glühenden Kalk (Daubrée), oder wenn man Eisen-

oxyd mit Borax schmilzt und die Schmelze mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt (Hauer). Krystalle bilden sich auch, wenn man über das stark glühende Oxyd einen langsamen, stetigen Strom von Chlorwasserstoff leitet (Deville), und in der Form von Eisenglimmer wird es erhalten, wenn man eine Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol zehn Stunden lang auf 210^0 erhitzt (Wibel). Krystalle hat man auch als Hüttenproduct beobachtet, und solche von der Form des Eisenglanzes fanden sich im Roste von wahrscheinlich 700 bis 800 Jahre alten Gebäuden.

Das geglühte und natürliche Eisenoxyd löst sich nur langsam in Säuren, am schnellsten in einer siedenden Mischung von 8 Thln. Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser.

Ausser als wichtiges Eisenerz benutzt man das Oxyd auch für andere Zwecke. Der bei der Darstellung von rauchender Schwefelsäure erhaltene Rückstand, *Caput mortuum vitrioli* oder *Colcothar* genannt, welcher letztere Name sich zuerst bei Basilius Valentinus findet, wird als Anstrichfarbe, in der Oelmalerei und als Polirmittel benutzt. Ein für feinere Gegenstände ausgezeichnetes Polirroth bereitet man durch Glühen von frisch gefälltem Ferroxalat, FeC_2O_4, an der Luft.

(454) Eisensesquioxyd bildet mit vielen Monoxyden dem Ferroferrioxyde entsprechende Verbindungen, welche wie dieses magnetisch sind.

Eisenoxydkalk, Fe_2O_3, CaO, erhält man in grossen, metallglänzenden Krystallen, wenn man gleiche Theile Kreide und Rotheisenerz mehrere Stunden zur Weissgluth erhitzt und dann langsam erkalten lässt. Die Verbindung hat das specif. Gew. 4,693, und giebt ein rothbraunes Pulver [1]), welches auch erhalten wird, wenn man eine möglichst neutrale Eisenchloridlösung mit Kalkwasser oder Zuckerkalk fällt und den gewaschenen und getrockneten Niederschlag glüht.

Eisenoxydmagnesia, Fe_2O_3, MgO, kommt in schwarzen Octaëdern als Magnoferrit vor, den man künstlich erhält, wenn man ein Gemisch der beiden Oxyde in einem Chlorwasserstoffstrome glüht. Fällt man ein Gemisch von Ferrichlorid und Magnesiumchlorid mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge Natronlauge, so bildet sich dieselbe Verbindung, welche nach dem Glühen als zimmtbraune Masse erscheint. In analoger Weise kann man verschiedene Verbindungen anderer Metalle erhalten [2]). Ferrizinkoxyd, Fe_2O_3, ZnO, wird durch anhaltendes heftiges Glühen der beiden Oxyde mit Bortrioxyd in schwarzen Octaëdern erhalten (Ebelmen); demselben ähnlich ist der Franklinit. Einige dieser magneti-

[1]) J. Percy, Phil. Mag. 45, 455. — [2]) List, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1512.



schen Verbindungen bilden sich sogar einfach, wenn man die Oxyde im richtigen Verhältnisse zusammen glüht, wie die des Kupfers, Bleies u. s. w. (List).

(455) Ferrihydroxyd, $Fe_2(OH)_6$, entsteht als schleimiger, voluminöser Niederschlag, wenn man ein Ferrisalz in der Kälte mit Ammoniak fällt. Beim Auswaschen und gelinden Erwärmen verändert sich seine Zusammensetzung nicht, und es trocknet zu einer amorphen, körnigen Masse ein. Lässt man Wasser, in dem der Niederschlag enthalten ist, gefrieren, so verwandelt er sich in ein mikroskopisch krystallinisches Pulver. Natürlich kommt diese Verbindung als Limnit mit Brauneisenerz vor, dem sie sehr ähnlich ist. Das letztere hat im reinen Zustande die Zusammensetzung $Fe_2O_3 + Fe_2(OH)_6$ und findet sich in tropfsteinartigen, warzen- oder traubenförmigen Massen, die strahlig-faseriges Gefüge haben und brauner Glaskopf genannt werden. Es hat eine dunkelbraune Farbe, halbmetallischen Glanz, giebt ein gelbbraunes Pulver und findet sich auch in derben oder erdigen Massen. Brauneisenerz und Limnit bilden auch Bestandtheile der Sumpferze, des Thoneisensteins, gelben Ockers u. s. w. und sind durch Einwirkung von Luft und Wasser auf Eisenkies, Eisenspath, Magneteisenstein und andere Eisenerze entstanden. Eisenrost hat dieselbe Zusammensetzung wie Brauneisenerz (Berzelius), sowie das aus Ferrisalzen heiss gefällte Oxyd, wenn es über Schwefelsäure getrocknet wird. Es ist sehr hygroskopisch und verglimmt beim Erhitzen unter Bildung von wasserfreiem Oxyd.

Bewahrt man Ferrihydroxyd längere Zeit unter Wasser auf, so wird es krystallinisch und verliert dabei die Hälfte des Wassers; manchmal bildet sich statt dessen die rothe, amorphe Verbindung $Fe_2O_2(OH)_2 = Fe_2O_3, H_2O$, die auch entsteht, wenn man eine kochende Eisenvitriollösung mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Natriumhypochlorit fällt. Dieselbe Verbindung kommt als Göthit vor, welcher sich mit anderen Eisenerzen findet, schwachen Diamantglanz, eine gelbe, röthliche, hyacinthrothe bis dunkelbraune Farbe hat und rhombisch krystallisirt; in dünnen Blättchen, welche durchscheinend roth sind, bildet er den Rubinglimmer und in dünnen Prismen oder Nadeln das Nadeleisenerz; er findet sich auch in faserigen, derben und erdigen Massen und hat im reinen Zustande das specif. Gew. 4,34.

Beim Schmelzen des Aetznatrons in gusseisernen Kesseln werden diese stark angegriffen, wobei sich ein Ferrihydroxyd bildet, welches dem Göthit gleicht und dieselbe Zusammensetzung hat, aber sich von ihm dadurch unterscheidet, dass es in hexagonalen Blättchen vom specif. Gew. 2,92 krystallisirt [1]).

---

[1]) Brunck und Gräbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 725.



Wenn man gefälltes Ferrihydroxyd mehrere Tage auf 100° erhitzt, so giebt es Wasser ab und verwandelt sich in $Fe_4O_5(OH)_2 = 2 Fe_2O_3, H_2O$, das ein ziegelrothes Pulver vom specif. Gew. 4,545 ist und sich nur schwierig in Salpetersäure, leichter in Salzsäure löst. Dieselbe Verbindung findet sich mit Brauneisenerz zusammen als Turgit, welcher dunkelrothe, knollige Massen bildet, die Seidenglanz und ein faseriges Gefüge haben.

Ausser diesen kennt man noch andere Hydroxyde, welche man durch Fällen von Ferrisalzen unter verschiedenen Bedingungen erhält.

Nach Tommasi[1]) lassen sich alle Ferrihydroxyde in zwei isomere Reihen eintheilen, in rothe und in gelbe Hydroxyde. Die ersteren entstehen stets durch Fällung eines Ferrisalzes mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien und sind dieselben in verdünnten Säuren und in Ferrichlorid leicht löslich; in letzterem unter Bildung von Oxychloriden. Die bei 35 bis 40° getrockneten Niederschläge besitzen die Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 2 H_2O$, die bei 90° getrockneten: $Fe_2O_3 . H_2O$. Die gelben Hydroxyde bilden sich durch Oxydation von $Fe(OH)_2$ oder $FeCO_3$. Dieselben sind nur in Salzsäure leicht löslich. Beim Glühen liefern diese Hydroxyde ein lebhaft roth gefärbtes Oxyd, während die rothen Hydroxyde ein schwarzes Oxyd hinterlassen. Von den rothen Hydroxyden unterscheiden sich die gelben noch dadurch, dass sie in Ferrichlorid unlöslich sind, also keine Oxychloride bilden.

(456) Lösliches Ferrihydroxyd. Wenn man frisch gefälltes Ferrihydroxyd in eine Lösung von Ferrichlorid einträgt, so löst es sich zu einer dunkelrothen Lösung eines basischen Chlorids auf, die man auch erhält, wenn man zu der Eisenchloridlösung so lange Ammoniumcarbonat hinzufügt, als sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder löst. Lässt man eine solche Lösung, die etwa 5 Proc. feste Bestandtheile enthält, längere Zeit dialysiren, so bleibt eine dunkelrothe Flüssigkeit zurück, welche auf 98,5 Thle. Ferrioxyd noch 1,5 Thle. Salzsäure enthält und nach einigen Wochen zu einer rothen Gallerte von Ferrihydroxyd erstarrt, das sich leicht in kalten Säuren löst. Auch durch Dialyse von Ferriacetat erhält man das lösliche Oxyd, welches auf 94 Thle. noch 6 Thle. Essigsäure enthält. Salzsäure, Salpetersäure, Zucker oder Weingeist bringen die Lösung nicht zum Gerinnen, wohl aber Spuren anderer Säuren, sowie Alkalien und Salzen (Graham). Das lösliche Hydroxyd wird als Arzneimittel benutzt.

Lösliches Metaferrihydroxyd, $Fe_2O_2(OH)_2 = Fe_2O_3 + H_2O$, wurde von Péan de St. Gilles entdeckt[2]); es entsteht, wenn man die Lösungen von Eisensalzen mit einbasischen Säuren längere Zeit erhitzt; auf Zusatz von kleinen Mengen von Schwefelsäure fällt dasselbe als ocker-

[1]) Monit. scientifique, 4. Ser., 2, 166. — [2]) Ann. Chim. Phys. [3] 46, 47.



brauner Niederschlag aus. Als ziegelrothes Pulver erhält man es, wenn man ausgewaschenes Ferrihydroxyd mit Wasser sieben bis acht Stunden auf 100° erwärmt. Man erhält es auch, wenn man eine Lösung von basischem Ferrinitrat drei Tage lang auf 100° erhitzt, durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure fällt und den Niederschlag auf unglasirten Porcellanplatten trocknet, wobei er in der Form von schwarzen Blättchen zurückbleibt [1]). Auch durch längeres Erhitzen einer verdünnten Eisenchloridlösung und Fällen mit Kochsalz entsteht diese Verbindung [2]), welche in reinem Wasser sich zu einer gelbrothen, im durchfallenden Lichte klaren, im auffallenden trübe erscheinenden Flüssigkeit löst. In kalten, concentrirten Säuren ist es unlöslich; in verdünnten Säuren löslich.

Ferrihydroxyd bildet mit Zucker eine eigenthümliche, in Wasser lösliche Verbindung. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit für die Zuckerfabrikation, da dieser Körper die Krystallisationsfähigkeit des Zuckers stört und die Menge der Melasse vergrössert. Der Rohzucker soll deshalb nicht mit Eisen in Berührung kommen, und die zur Reinigung angewandte Knochenkohle möglichst eisenfrei sein.

Die Verbindung von Eisenoxyd mit Zucker ist officinell und wird nach der Pharmacopoe erhalten, indem man 20 Thle. Eisenchloridlösung vom specif. Gew. 1,48 mit derselben Menge von Zuckersyrup mischt, 40 Thle. Natronlauge vom specif. Gew. 1,33 zusetzt und 24 Stunden stehen lässt. Auf Zusatz von 300 Thln. heissen Wassers entsteht dann ein Niederschlag, der mit destillirtem Wasser gewaschen wird, so lange es farblos abfliesst. Man setzt dann 90 Thle. Zucker zum Rückstande, dampft im Wasserbade zur Trockne und verreibt es mit noch so viel Zucker, dass das Ganze 100 Theile beträgt. Dieser Eisenzucker, *Ferrum oxydatum saccharatum solubile*, ist ein röthliches Pulver, das in Wasser vollkommen löslich ist, dessen Lösung aber durch Salze, besonders schnell beim Erwärmen, gefällt wird.

(457) Eisensäure, $H_2F_2O_4$. Diese Verbindung ist nicht im freien Zustande bekannt. Schon Stahl beobachtete 1702, dass, wenn man Eisen mit Salpeter glüht und die Schmelze auslaugt oder eine Lösung von Eisen in Salpetersäure zu concentrirter Kalilauge setzt, sich amethystfarbige oder purpurrothe Lösungen bilden. Genau 100 Jahre später veröffentlichte Ekeberg seine Abhandlung über die Yttererde, worin er angiebt, dass man beim Schmelzen von Gadolinit mit Kali und Ausziehen mit Wasser eine Lösung von dunkelrother Pontakfarbe erhalte, welche nicht von Mangan, sondern von Eisen herrühre. Genauer wurde das so gebildete Kaliumferrat von Fremy untersucht [3]). Man erhält es durch Glühen von Eisenfeile oder Eisen-

---

[1]) Scheurer-Kestner, Ann. Chim. Phys. [3] 57, 231. — [2]) Debray, Compt. rend. 68, 913. — [3]) Journ. Pharm. 27, 97.



oxyd mit Salpeter, Aetzkali oder einem Gemisch beider. Um seine Bildung in der Vorlesung zu zeigen, erhitzt man nach Hofmann[1]) ein inniges Gemenge von 1 Thl. Eisenstaub (*ferrum limatum*) und 2 Thln. Salpeter in einem kleinen Glaskolben mit einem kräftigen Gasbrenner. Nach einigen Minuten sprüht eine glänzende Feuergarbe aus der Mündung hervor. Man lässt dann vollständig erkalten und zieht den gepulverten Rückstand mit Wasser aus. Eine Lösung von Kaliumferrat bildet sich auch, wenn man Chlor durch concentrirte Kalilauge leitet, in welcher Eisenhydroxyd aufgeschwemmt ist (Fremy), oder wenn man den galvanischen Strom, dessen positiver Pol aus einer Gusseisenplatte besteht, durch Kalilauge leitet, welche sich mit dunkelrothen Wolken erfüllt, bis sie zuletzt fast schwarz erscheint[2]).

Wenn man zu der concentrirten, fast undurchsichtigen, tiefrothen Lösung Aetzkali zusetzt, so erhält man einen Niederschlag von Kaliumferrat, das nach dem Trocknen auf porösem Porcellan ein schwarzrothes Pulver bildet, welches in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden muss. Es ist ein sehr unbeständiger Körper; seine Lösung entfärbt sich beim Stehen, schneller beim Erhitzen unter Abscheidung von Ferrihydroxyd und Entwickelung von Sauerstoff; ähnlich wirken Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure, während durch Chlorwasserstoff Chlor frei wird.

Baryumferrat, $BaFeO_4 + H_2O$, wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit Baryumchlorid als ein dunkelrothes Pulver erhalten, das ziemlich beständig ist und sich in Essigsäure mit rother Farbe löst; vorsichtig erhitzt, wird es unter Wasserverlust grün; beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von Sauerstoff.

Ferrosalze.

(458) Die Ferrosalze farbloser Säuren sind im wasserfreien Zustande gewöhnlich weiss und in Verbindung mit Wasser blass grünlichblau. Die löslichen haben einen erst süsslichen, dann zusammenziehenden, tintenartigen Geschmack. Ihre Lösungen absorbiren leicht Sauerstoff unter Bildung von Ferrisalzen, welche, wenn keine überschüssige Säure vorhanden ist, als basische Salze ausfallen. Da sie sich so leicht höher oxydiren, wirken sie als kräftige Reductionsmittel und werden als solche im Laboratorium und in der Technik benutzt.

Ferrochlorid oder Eisenchlorür, $FeCl_2$, bildet sich, wenn man Chlorgas über rothglühende Eisenspäne leitet (Thénard); da sich aber dabei, selbst wenn ein Ueberschuss von Eisen vorhanden ist, leicht etwas Ferrichlorid bildet, so ist es besser, über Eisenfeile oder Draht bei Rothgluth Chlorwasserstoff zu leiten (Wöhler und Liebig), oder

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 239. — [2]) Poggendorff, Pogg. Ann. 54, 373.

Ferrichlorid durch Erhitzen in einem Strome von trockenem Wasserstoff zu reduciren.

Es ist eine farblose, blätterige Masse, die aus kleinen sechsseitigen Täfelchen besteht (Sénarmont), das specif. Gew. 2,528 hat (Filhol), sehr zerfliesslich ist und sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Es schmilzt bei Rothgluth und verflüchtigt sich bei Gelbgluth, wobei es einen Dampf bildet, welcher das specif. Gew. 6,38 bis 6,67 hat, was in der Mitte liegt zwischen dem, welches die Formel Fe_2Cl_4 und die $FeCl_2$ erfordert, woraus wohl hervorgeht, dass der Dampf ein Gemisch der grösseren und kleineren Molecüle ist, und dass er bei höherer Temperatur nur aus solchen von $FeCl_2$ besteht[1]). An der Luft erhitzt, bildet es Ferrichlorid, das entweicht, während Ferrioxyd zurückbleibt:

$$6\,FeCl_2 + 3\,O = 2\,Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3.$$

Glüht man Ferrochlorid in Wasserdampf, so entsteht magnetisches Eisenoxyd:

$$3\,FeCl_2 + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 6\,HCl + H_2.$$

Löst man Eisen in Salzsäure und concentrirt die Lösung bei Ausschluss der Luft, so erhält man bläuliche, durchsichtige, monokline Krystalle von $FeCl_2 + 4\,H_2O$, welche das specif. Gew. 1,93 haben, sich an der Luft grünlich färben und über Schwefelsäure zu einem weissen Pulver verwittern, während sie an der Luft zerfliessen. Dampft man die Lösung mit Salmiak bei Luftabschluss ab und erhitzt den Rückstand in einem Kolben, bis der Salmiak verdampft, so bleibt reines, wasserfreies Ferrochlorid zurück.

Eine Lösung von Ferrochlorid, welche 10 Proc. Eisen enthält, wird in der Medicin unter dem Namen *Liquor ferri chlorati* angewandt.

Die Lösung absorbirt, wie andere lösliche Ferrosalze, Stickoxyd und bildet eine dunkelgrünbraune Lösung, welche die Verbindung $FeCl_2NO$ enthält; dieselbe ist sehr unbeständig und giebt beim Erwärmen oder im luftleeren Raume das Gas wieder vollständig ab. (Methode zur Darstellung von reinem Stickstoffoxyd.)

Das wasserfreie Chlorid absorbirt begierig Ammoniak und schwillt zu einem weissen Pulver auf (Faraday). Dasselbe hat die Zusammensetzung $FeCl_2(NH_3)_6$ und hinterlässt nach dem Schmelzen bei gelinder Wärme einen krystallinischen Rückstand von $(FeCl_2)_3(NH_3)_2$ (Rostadius).

Ferrobromid, $FeBr_2$. Leitet man Bromdampf bei schwacher Rothgluth über Eisen, so tritt heftige Verbrennung ein, und es bildet sich gelbliches, krystallinisches Ferrobromid (Liebig), das aus wässeriger Lösung, die man am einfachsten durch Auflösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure erhält, in blaugrünen, rhombischen Tafeln, $FeBr_2 + 6\,H_2O$, krystallisirt (Löwig).

[1]) V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1335.



Ferrojodid, FeJ_2. Zur Darstellung der wasserfreien Verbindung erhitzt man Eisenfeile in einem bedeckten Porcellantiegel zum Glühen und setzt dann Jod in kleinen Mengen allmälig hinzu; sobald die Masse rothglühend ist, wirft man eine grössere Menge von Jod hinein, setzt das Erhitzen fort, bis sich nur wenig mehr Joddampf zeigt, und lässt dann den gut bedeckten Tiegel erkalten. Hierbei entwickeln sich plötzlich reichliche Joddämpfe, woraus hervorzugehen scheint, dass die glühendflüssige Masse Ferrijodid enthält, das sich beim Erkalten zersetzt. Der Tiegelinhalt erstarrt zu einer grauen, blätterig krystallinischen Masse von Ferrojodid, das bei 177° schmilzt[1]).

Erwärmt man Jod und Eisenfeile mit Wasser, so erhält man unter Wärmeentwickelung eine farblose, wässerige Lösung von Ferrojodid, welche sich an der Luft unter Ausscheidung von Jod leicht oxydirt. Diese Zersetzung wird durch Zusatz von Zucker verhindert oder wenigstens sehr verzögert, weshalb man Ferrojodid als Arzneimittel in der Form von *Syrupus ferri jodati* giebt, welcher 5 Proc. des Salzes enthält.

Ferrofluorid, $FeFe_2$, erhält man durch Auflösen von Eisen in Flusssäure und Verdampfen in farblosen oder grünlichen Prismen von der Zusammensetzung $FeF_2 + 8\,H_2O$, welche beim vorsichtigen Erhitzen das wasserfreie Salz zurücklassen.

Ferroperchlorat, $Fe(ClO_4)_2 + 6\,H_2O$, ist das einzige beständige und im festen Zustande existirende Eisensalz der Oxysäuren des Chlors. Man kann es durch Doppelzersetzung von Ferrosulfat mit Baryumperchlorat erhalten (Serullas), einfacher aber durch Auflösen von Eisen in verdünnter Perchlorsäure (Roscoe); es bildet hellgrüne, sehr zerfliessliche Krystalle, die bei 100° noch Wasser zurückhalten und sich bei höherer Temperatur zersetzen.

Ferrosulfit. Löst man Eisen bei Luftabschluss in wässeriger schwefliger Säure, so erhält man ohne Gasentwickelung eine Lösung von Ferrosulfit und Ferrothiosulfat:

$$2\,Fe + 3\,H_2SO_3 = FeSO_3 + FeS_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Das letztere Salz ist sehr löslich, das erstere aber nicht und scheidet sich daher nach einiger Zeit in farblosen oder grünlichen Krystallen aus. Löst man frisch gefälltes Ferrihydroxyd in schwefliger Säure, so erhält man eine rothe Lösung, welche sich rasch unter Bildung von Ferrosulfit entfärbt, wenn sie überschüssige schweflige Säure enthält, während umgekehrt eine Lösung von Ferrisulfit an der Luft sich röthet.

---

[1]) Carius und Wanklyn, Ann. Chem. Pharm. 120, 69. Ueber Hydrate von Ferrojodid und Ferrobromid vergl. A. Volkmann, Journ. russ. phys. Ges. [3] 26, 329.

(459) Ferrosulfat, $FeSO_4$. Das krystallisirte Salz, $FeSO_4 + 7 H_2O$, gewöhnlich Eisenvitriol oder grüner Vitriol genannt, wurde wahrscheinlich schon von Geber bei seinen Versuchen benutzt. Seine Darstellung durch Auflösen von Eisen in Schwefelsäure beschreibt zuerst Basilius Valentinus in seinem „Tractat von natürlichen und übernatürlichen Dingen: Nimm *oleum vitrioli*, solvir darin *martem*; mache einen Vitriol daraus.“ In seinen Schlussreden lehrte er dann, Schwefeleisen und daraus Vitriol zu bereiten: „*Limaturam ferri* und *Sulphur ana*, *calcinirs* im Ziegelofen bis es Purpurfarb werde, darauf geuss destillirtes Wasser, so extrahirt es ein schön grün Wasser; das zeuch ab *ad tertias*, lass schiessen, so hast du einen künstlichen Vitriol.“

Eisenvitriol findet sich als Mineral, das Melanterit genannt wird, in verschiedenen Bergwerken entweder krystallisirt oder in faserigen, stalactitischen und warzigen Massen und ist in Auflösung in den Grubenwassern enthalten. Derselbe ist durch Verwitterung von Eisenkies und anderen Schwefeleisen enthaltenden Mineralien entstanden und wird daraus im Grossen gewonnen.

In seiner Schrift „De re metallica“ giebt Agricola schon an, dass manche Eisenkiese, wie der Stahlkies, von selbst in Gegenwart von Luft und Wasser verwittern, der gewöhnliche Eisenkies oder Pyrit aber erst vorher gelinde geröstet werden muss. In Lancashire wird Eisenvitriol in grosser Menge aus dem in den Steinkohlen häufig vorkommenden Eisenkies gewonnen, den man längere Zeit in Haufen, welche feucht gehalten werden, an der Luft liegen lässt. Man laugt dann mit Wasser aus und behandelt die Lösung mit Eisenabfällen, um die vorhandene Schwefelsäure ebenfalls in Eisenvitriol zu verwandeln. Eisenvitriol wird auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Kupfervitriols erhalten.

Die Laugen liefern durch Abdampfen zur genügenden Concentration das im Handel vorkommende, krystallisirte Salz, welches manchmal Kupfersulfat enthält, worauf schon Lemery aufmerksam machte, welcher als Erkennungsmittel angiebt, es auf Eisen zu reiben, und Vigani schrieb in seiner „Medulla chymiae“ 1683 vor, diese Verunreinigung dadurch zu entfernen, dass man die Lösung mit Eisen so lange in Berührung lasse, bis alles Kupfer gefällt sei. Eine andere gewöhnlich vorkommende Beimischung ist Ferrisulfat, welches man durch Umkrystallisiren beseitigen kann, aber nicht Zinksulfat, Manganosulfat und andere Salze, weshalb man reinen Eisenvitriol am besten durch Auflösen von Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure gewinnt. Wenn die Entwickelung von Wasserstoff nachlässt, kocht man die Flüssigkeit mit dem darin enthaltenen Draht und filtrirt heiss, wenn sie genügend concentrirt ist.

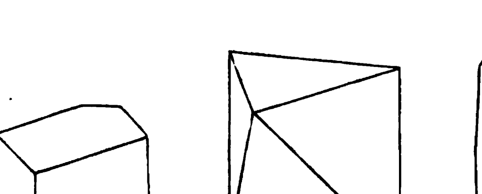
Der Eisenvitriol bildet durchsichtige, bläulich-hellgrüne, monokline Krystalle, Fig. 194, welche das specif. Gew. 1,889 bei 4° haben

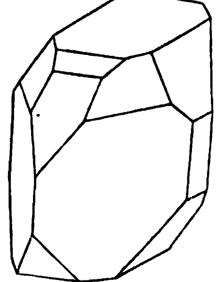
(Joule und Playfair). 100 Thle. Wasser lösen (Brandes und Firnhaber):

bei	10°	15°	33°	60°	90°	100°
$FeSO_4 + 7H_2O$ . .	61	70	151	263	370	333.

Eisenvitriol ist dimorph und krystallisirt manchmal in rhombischen Säulen, die mit Zinkvitriol isomorph sind; man erhält dieselben leicht, wenn man eine übersättigte Lösung mit einem Krystalle des letzteren Salzes berührt; nimmt man dagegen Kupfervitriol, so scheiden sich trikline Krystalle von $FeSO_4 + 5H_2O$ aus (Lecoq de Boisbaudran). Letztere erhält man auch, wenn man eine freie Schwefelsäure enthaltende Lösung im Vacuum concentrirt, wobei zuerst Eisenvitriol auskrystallisirt, dann das fünffach gewässerte Salz in der Form von Kupfervitriol, und schliesslich erhält man das Hydrat $FeSO_4 + 4H_2O$, welches mit dem entsprechenden Manganosulfat isomorph ist.

Fig. 194.





Erhitzt man Eisenvitriol im Vacuum auf 140°, so zerfällt er zu einem weissen Pulver von $FeSO_4 + H_2O$, welches, bei Luftabschluss vorsichtig erhitzt, wasserfrei wird.

Ferrosulfat ist in concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol nicht und in verdünntem Alkohol nur wenig löslich. Schwefelsäure und Alkohol fällen daher die Lösung des Sulfats, und je nach der Menge des Fällungsmittels und der Concentration der Lösung, entstehen Niederschläge mit verschiedenem Wassergehalt.

Eine Lösung von Ferrosulfat absorbirt, wie das Chlorid, reichlich Stickoxyd; die gesättigte dunkelbraune Lösung, welche die Verbindung $FeSO_4, NO$ zu enthalten scheint, giebt das Gas im luftverdünnten Raume sowie beim Erwärmen aus; im letzteren Falle entstehen zugleich geringe Mengen von Stickstoffmonoxyd und Ferrisulfat. Mischt man die braune Lösung unter Vermeidung von Erhitzung mit Schwefelsäure, so färbt sich die letztere purpurroth. Auf diesen Reactionen beruht die bekannte Methode zum Nachweis von Salpetersäure und Nitraten, sowie auch die Erkennung von Oxyden des Stickstoffes in Schwefelsäure u. s. w.

Der Eisenvitriol findet vielfache Anwendung in der Färberei, zur Bereitung von Tinte, Berlinerblau u. s. w.

Wie die Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe, des Kupfers und Mangans bildet auch das Ferrosulfat mit den Sulfaten der Alkalimetalle schön krystallisirende Doppelsalze, von denen das folgende das wichtigste ist.

Ammoniumferrosulfat, $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, erhält man, indem man die berechneten Mengen von Ammoniumsulfat und Eisenvitriol in möglichst wenig heissem Wasser löst und die filtrirte Lösung krystallisiren lässt. Es bildet harte, blass grünlichblaue, wasserhelle, monokline Krystalle, welche das specif. Gew. 1,813 haben: 100 Thle. Wasser lösen (Töbler):

bei	0°	20°	30°	60°	75°
$FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$ . .	12,2	21,6	28,1	44,6	56,7.

Das Salz ist an der Luft sehr beständig und nicht so leicht oxydirbar wie Eisenvitriol, weshalb man es statt dessen in der volumetrischen Analyse, wie zur Bestimmung von Chlorkalk, Feststellung des Titers der Kaliumpermanganatlösung u. s. w. benutzt. Da das umkrystallisirte Salz Mutterlauge einschliessen kann, so fällt man am besten seine mässig concentrirte Lösung mit reinem Alkohol und lässt den abfiltrirten, krystallinischen Niederschlag an der Luft trocknen.

Ferrodisulfat, FeS_2O_7, scheidet sich als weisses Pulver aus, wenn man eine concentrirte Eisenvitriollösung mit der neunfachen Raummenge concentrirter Schwefelsäure mischt; es bildet mikroskopische Prismen und wird von Wasser in Schwefelsäure und Eisenvitriol zerlegt [1]).

(460) Ferronitrat, $Fe(NO_3)_2$, erhält man am besten durch Zersetzung von Eisenvitriol mit Baryumnitrat und Verdampfen des Filtrates im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure. Es ist leicht löslich in Wasser und sehr unbeständig, da es leicht in basisches Ferrinitrat übergeht. Löst man Eisen in kalter, verdünnter Salpetersäure, so findet folgende Reaction statt (Berzelius):

$$8Fe + 20HNO_3 = 8Fe(NO_3)_2 + 2NH_4NO_3 + 6H_2O.$$

Ferrohypophosphit, $Fe(PO_2H_2)_2 + 6H_2O$, bildet sich beim Auflösen von Eisen in unterphosphoriger Säure und bei der Zersetzung von Eisenvitriol mit Baryumhypophosphit. Das Salz, welches in der Medicin verwandt wird, krystallisirt in grossen, grünen Octaëdern, welche sehr begierig Sauerstoff absorbiren.

Ferrophosphat, $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$, kommt natürlich als Vivianit vor, der in monoklinen Säulen krystallisirt, in reinem Zustande farblos, gewöhnlich aber durch theilweise Oxydation grün oder blau gefärbt ist. Er kommt auch in faserigen oder erdigen Massen

---

[1]) Bolas, Ann. Chem. Pharm. 172, 106.



vor; letztere finden sich oft zusammen mit Raseneisenerz, in fossilen Knochen, im Torf u. s. w. Fällt man eine Eisenvitriollösung mit phosphorsaurem Natrium, so erhält man einen weissen Niederschlag, der an der Luft bald graublau wird; erwärmt man den Niederschlag in der Mischung eine Woche lang auf 60 bis 80°, so verwandelt er sich in kleine, farblose Krystalle, die an der Luft sich blau färben (Debray). Das gefällte Ferrophosphat wird in der Medicin gebraucht. Kocht man Eisen mit einer Lösung von Phosphorsäure, so setzen sich nach einiger Zeit farblose Nadeln von $HFePO_4 + H_2O$ ab, die sich an der Luft schwach blau färben.

Ferrocarbonat, $FeCO_3$, kommt als Eisenspath vor, welcher aber neben Eisen stets kleinere oder grössere Mengen von Calcium, Magnesium oder Mangan enthält. Künstlich erhält man das Mineral in mikroskopischen, grauweissen Rhomboëdern, wenn man eine Lösung von Eisenvitriol mit doppeltkohlensaurem Natrium 12 bis 36 Stunden auf 150° oder höher erhitzt (Sénarmont).

Fällt man eine kalte Lösung von reinem Eisenvitriol mit Natriumcarbonat, so erhält man einen flockigen, weissen Niederschlag, der sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlendioxyd rasch schmutziggrün färbt und dann in braunes Ferrihydroxyd übergeht. Nur wenn man ihn bei völligem Luftabschluss wäscht und trocknet, kann er rein und farblos erhalten werden; gewöhnlich erhält man ein grünliches Pulver, das an der Luft sich bald höher oxydirt. Mischt man den noch feuchten Niederschlag mit Zucker, so wird er luftbeständiger; auf diese Weise gewinnt man das *Ferrum carbonicum* der Pharmacopoe, das ein grünlich-graues Pulver ist und 20 Proc. Ferrocarbonat enthält.

Eisencarbonyl, Kohlenoxydeisen. Erhitzt man fein vertheiltes Eisen (durch Reduction von Eisenoxalat im Wasserstoffstrome erhalten), bei einer Temperatur von 80° in einem Strome von Kohlenoxydgas, so bildet sich Eisenkohlenoxyd (Mond und Quincke[1]), welches nach Berthellot[2]) Eisentetracarbonyl, $Fe(CO)_4$, ist; durch Erhitzen desselben im Glasrohre auf 200 bis 300° zersetzt sich dasselbe unter Abscheidung von Eisen (in Form eines Spiegels) und Freiwerden von Kohlenoxydgas. Nach Roscoe und Scudder[3]) entsteht dieselbe Verbindung, wenn Kohlenoxydgas unter einem Drucke von acht Atmosphären über fein vertheiltes Eisen geführt wird. Lässt man fein vertheiltes Eisen etwa 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur in einer mit Kohlenoxydgas gefüllten Glasglocke stehen, so bildet sich Eisenpentacarbonyl, $Fe(CO)_5$, welches im Gegensatze zum ersteren eine Flüssigkeit bildet, die bei 120° siedet[4]). Durch Ein-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2248. — [2]) Compt. rend. **112**, 1343. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3843. — [4]) L. Mond u. Langer, Chem. News **64**, 294.



wirkung des Lichtes auf letztere entsteht Eisenheptcarbonyl, $Fe(CO)_7$, in Form von goldgelben Krystallen[1]).

Ferrisalze.

(461) Dieselben sind im wasserfreien Zustande meistens farblos, im wasserhaltigen gelb oder braun; die löslichen haben einen eigenthümlichen, zusammenziehenden Geschmack. Durch Reductionsmittel werden sie in Ferrosalze verwandelt, welche durch Oxydation wieder sehr leicht in Ferriverbindungen übergehen.

Ferrichlorid, Fe_2Cl_6[2]). Diese Verbindung kannte schon Glauber, welcher sie durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Abdampfen im Kolben bis zur Trockne erhielt: „in *fundo* bleibt eine blutrothe *massa*, welche so hitzig als ein Fewer auf der Zunge ist . . . Sie muss vor der Luft wohl bewahrt werden, sonst fleusst es in ein geel *oleum*“, das er *oleum martis* nennt.

Wasserfreies Eisenchlorid erhält man durch Erhitzen von Eisendraht in einem trockenen Chlorstrome; bei schwacher Glühhitze tritt lebhafte Verbrennung ein und Ferrichlorid sublimirt. Es entsteht auch leicht, wenn man trockenen Chlorwasserstoff über erhitztes, amorphes Eisenoxyd leitet und findet sich manchmal in den Kratern von Vulcanen. Ferrichlorid bildet metallglänzende, schwarze oder grünlich schillernde Blättchen oder auch grössere hexagonale Tafeln, welche im durchfallenden Lichte granatroth und im auffallenden cantharidengrün erscheinen. Es ist sehr zerfliesslich und leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt es sich und bildet einen Dampf, welcher das specif. Gew. 11,39 hat[3]).

Mit trockenem Ammoniak bildet es, ohne sein Ansehen zu verändern, die Verbindung $Fe_2Cl_6 + 2NH_3$, welche langsam an der Luft zu einer klaren, dunkelrothen Lösung zerfliesst. Es verbindet sich auch mit Phosphorpentachlorid zu $Fe_2Cl_6 + 2PCl_5$, welches ein brauner, leicht schmelzbarer Körper ist, und absorbirt Nitrosylchlorid, wobei die sehr zerfliessliche, dunkel gefärbte Verbindung $Fe_2Cl_6 + 2NOCl$ entsteht. In Wasserdampf erhitzt, zerfällt es in Oxyd und Salzsäure und beim Erhitzen in Sauerstoff geht Chlor weg und Oxyd bleibt zurück.

Um eine Lösung von Ferrichlorid darzustellen, kann man das Hydroxyd in Salzsäure lösen und die Flüssigkeit eindampfen, um freie Salzsäure wegzutreiben, oder man versetzt eine Lösung von Ferro-

---

1) L. Mond und Langer, Chem. News 64, 294. — 2) Die Formel Fe_2Cl_6 entspricht der Dampfdichte der Verbindung bei Temperaturen zwischen 320 und 440°, bei 750 bis 1050° entspricht die Dampfdichte der Formel $FeCl_3$. Aus der Moleculargewichtsbestimmung des Ferrichlorids in alkoholischer und ätherischer Lösung ergiebt sich die Molecularformel $FeCl_3$ (vgl. P. Th. Müller), Compt. rend. 118, 644. — 3) Deville und Troost, ibid. 45, 821.



chlorid mit der erforderlichen Menge von Salzsäure und oxydirt die erhitzte Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure. Am besten aber gewinnt man eine Lösung des normalen Chlorids, indem man durch Auflösen von Eisendraht in Salzsäure, wie oben angegeben, eine Lösung des reinen Ferrochlorids darstellt und in dieselbe Chlor leitet, bis sie nach längerem Stehen stark danach riecht. Das überschüssige Chlor kann man durch Erwärmen oder Durchleiten von Kohlendioxyd austreiben.

Die concentrirte Lösung des Eisenchlorids ist dunkelbraun und ölartig, beim Verdünnen wird sie dünnflüssig, gelb oder fast farblos. Ihr specifisches Gewicht ist bei 17° (Franz):

Fe_2Cl_6	
1 Proc.	1,0073
10 „	1,0734
20 „	1,1542
30 „	1,2568
40 „	1,3622
50 „	1,4867
60 „	1,6317.

Löst man 100 Thle. Chlorid in 63,5 Thln. Wasser, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei 25° das specif. Gew. 1,67 hat und bald zu einer gelben, krystallinischen Masse von $Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$ erstarrt. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn das an der Luft zerflossene wasserfreie Chlorid beim Stehen mehr Wasser aufnimmt, und ist weniger zerfliesslich als die wasserfreie Verbindung.

Schmilzt man die Krystalle und dampft etwas ab, oder concentrirt man die Lösung des Chlorids bis zur Syrupsdicke und setzt etwas Salzsäure hinzu, so erhält man gelbrothe, rhombische Tafeln, $Fe_2Cl_6 + 6 H_2O$, welche sehr zerfliesslich sind, oder beim langsamen Erkalten granatrothe Prismen, $Fe_2Cl_6 + 5 H_2O$. Behandelt man dieselben mit trockenem Chlorwasserstoff, so verflüssigen sie sich, und beim Abkühlen auf 0° scheiden sich bernsteingelbe, durchsichtige und zerfliessliche Blättchen der Verbindung $Fe_2Cl_2 + 2 HCl + 4 H_6O$ aus.

Die wässerige Lösung des normalen Chlorids zersetzt sich beim Erhitzen und zwar um so leichter, je verdünnter sie ist; je nach der Concentration bilden sich dabei Salzsäure und unlösliches Oxychlorid oder lösliches Ferrihydroxyd. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so entsteht beim Erkalten wieder das normale Chlorid, was in sehr verdünnten Lösungen nicht stattfindet.

Eine 15 proc. Lösung von Ferrichlorid wird unter dem Namen *Liquor ferri sesquichlorati* in der Medicin angewandt, innerlich sowohl als auch äusserlich, als blutstillendes Mittel. Auch eine ätherische Lösung des Chlorids wurde früher hoch geschätzt; dieselbe hat die Eigenschaft, am Lichte ihre Farbe zu verlieren, indem sich Ferrochlorid

bildet, welches sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, in feinen, grünen Krystallen, $FeCl_2 + 2H_2O$, ausscheidet.

Hierher gehört auch ein Geheimmittel, welches im vorigen Jahrhundert grosses Aufsehen machte. Dasselbe wurde vom russischen General Bestuscheff-Rumin zuerst dargestellt und als Bestuscheff-sche Nerventinctur verkauft; seine Bereitung wurde durch einen seiner Gehülfen an einen französischen Officier Lamotte verrathen und nach ihm Lamotte's Goldtropfen benannt. Allgemein hielt man sie für eine Goldlösung, bis 1781 die russische Regierung das Geheimniss kaufte und bekannt machte. Hiernach wurden Schwefelkies und Aetzsublimat mit einander erhitzt und das gebildete Eisenchlorid, nachdem es durch mühsame Operationen gereinigt war, in Franzbranntwein aufgelöst. Klaproth lehrte dann 1782 dieses Präparat auf einfachere Weise zu bereiten.

Ferroferrichlorid, $Fe_3Cl_8 + 18H_2O$. Das magnetische Oxyd löst sich leicht in concentrirter Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdampfen über Schwefelsäure das Salz in undurchsichtigen, gelben, zerfliesslichen Krystallwarzen ausscheidet.

Eisenchlorid bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle krystallisirte Doppelsalze, wie $Fe_2Cl_6 + 4KCl + 2H_2O$ und $Fe_2Cl_6 + 4NH_4Cl + 2H_2O$, welche in granatrothen Octaëdern oder Dodekaëdern krystallisiren und durch Wasser zersetzt werden [1]). Ein Gemenge des letzteren Salzes mit überschüssigem Salmiak wird Eisensalmiak genannt und wurde früher durch Sublimation eines Gemisches von Eisenoxyd und Ammoniumchlorid erhalten, was schon Basilius Valentinus erwähnt: „Man *sublimirt* auch den *calcinirten* rothen *Vitriol* und *Salmiac*, so wird ein *Sublimat*, der *solvirt* sich in Oehl" (d. h. ist zerfliesslich). Jetzt stellt man nach der Pharmacopoe dieses Präparat, welches *Ammonium chloratum ferratum* genannt wird, durch Eindampfen einer Lösung von Salmiak und Eisenchlorid dar. Aus einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid krystallisirt Salmiak in gelblichen oder hellrothen, durchsichtigen, regelmässigen Krystallen, die so an einander gereiht sind, dass sie wie Rhomboëder erscheinen; dieselben haben einen wechselnden Eisengehalt und werden an der Luft schnell feucht.

(462) Eisenoxychloride entstehen auf verschiedene Weisen und sind theils löslich, theils unlöslich in Wasser.

Trägt man frisch gefälltes Ferrihydroxyd in eine Lösung von Ferrichlorid ein, so löst es sich reichlich auf und man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche auf ein Molecül des Chlorids 20 und sogar

[1]) G. Neumann (Liebig's Annalen 244, 329) stellte Doppelsalze des Ferrichlorids mit den Chloriden von Kalium, Ammonium, Rubidium, Magnesium und Beryllium dar, welche nach der allgemeinen Formel $4\overset{I}{R}Cl, Fe_2Cl_6 . 2H_2O$ und $2\overset{II}{R}Cl_2 . Fe_2Cl_6 . 2H_2O$ zusammengesetzt sind.



mehr Molecüle Oxyd enthalten kann und durch Dialyse Graham's lösliches Oxyd liefert. Die Lösungen können verdünnt oder erhitzt werden, ohne dass Eisenoxyd gefällt wird. Viele Säuren oder Salze aber schlagen daraus entweder Ferrihydroxyd oder ein basisches Chlorid nieder, welches letztere in reinem Wasser wieder löslich ist.

Fällt man Eisenchlorid unvollständig mit Alkalien, so erhält man ebenfalls Niederschläge, die in Wasser löslich sind, wenn sie nicht mehr Oxyd enthalten, als der Formel $Fe_2Cl_6 + 5\,Fe_2(OH)_6 = 6\,Fe_2(OH)_5Cl$ entspricht.

Unlösliche basische Ferrichloride entstehen durch Oxydation von Ferrichlorid an der Luft, durch Rösten von Eisen in Gegenwart von Salzsäure oder einem Chlorid und längeres Kochen einer Eisenchloridlösung. Die Zusammensetzung derselben sowie ihre Farbe wechselt je nach der Art der Darstellung; sie sind meistens schwierig in Salzsäure löslich [1]).

Ferribromid, Fe_2Br_6, erhält man durch Erhitzen von Eisen in überschüssigem Bromdampf in dunkelrothen Krystallen. Bei Luftabschluss erhitzt, schmilzt es und sublimirt dann zum Theil unzersetzt, während ein anderer Theil in Brom und Ferrobromid zerfällt. An der Luft zerfliesst es; die Lösung welche man einfach auch durch Auflösen des Hydroxyds in Bromwasserstoff erhält, zerfällt beim Verdampfen unter Bildung unlöslicher basischer Bromide; sie nimmt, wie die Lösung des Chlorids, leicht Ferrihydroxyd auf, wobei lösliche Oxybromide entstehen.

Ferrifluorid, Fe_2F_6, bildet sich beim Auflösen des Hydroxyds in Flusssäure; beim Verdampfen erhält man farblose Krystalle von $Fe_2F_6 + 9\,H_2O$, welche beim Erhitzen ihr Wasser verlieren und in einem Platintiegel vor dem Gebläse schmelzen, wobei sich an der Oberfläche zuweilen Krystalle bilden, welche isomorph mit Aluminiumfluorid sind. Das wasserfreie Salz löst sich langsam, aber vollständig in Wasser.

Poulenc [2]) erhielt wasserfreies Ferrifluorid durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf das amorphe Fluorid. Letzteres bildet sich, wenn man wasserhaltiges Ferrifluorid in geschmolzenes Fluorammonium einträgt und das gebildete Doppelsalz in einem Strome eines indifferenten Gases durch Wärme zersetzt. Durch weiteres Erhitzen des amorphen Rückstandes in Fluorwasserstoffgas auf etwa 1000° bildet sich krystallisirtes Ferrifluorid. Dieselbe Verbindung erhielt Poulenc durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Ferrioxyd in der Hitze oder Einwirkung desselben Gases auf Ferrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur, in Form von grünlichen durchsichtigen Krystallen, welche das

[1]) Ueber ein in Prismen krystallisirendes hydratisches Oxychlorid von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 \,.\, 2\,Fe_2O_3 \,.\, 3\,H_2O$ vergl. G. Rousseau, Compt. rend. 110, 1032. — [2]) Compt. rend. 115, 941.



Licht stark brechen. Spec. Gew. 3,87. Durch Erhitzen der Krystalle bei Luftzutritt bildet sich Ferrioxyd von derselben Form wie das Fluorid.

(463) Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu einer erhitzten und mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzten Lösung von Eisenvitriol:

$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Die gelbbraune Lösung giebt beim Concentriren eine syrupdicke Flüssigkeit, aus der sich beim längeren Stehen wasserhaltige, undeutliche, farblose Krystalle absetzen. Erhitzt man es oder setzt Schwefelsäure zu seiner concentrirten Lösung, so erhält man das wasserfreie Salz als weisses Pulver, während durch Einwirkung von Eisenvitriol auf kochende Schwefelsäure kleine krystallinische Schuppen oder rhombische Pyramiden entstehen:

$$2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Das wasserfreie Salz löst sich nur langsam in Wasser auf; beim Glühen zerfällt es in Eisenoxyd und Schwefeltrioxyd.

Durch Kochen der verdünnten Lösung oder durch unvollständiges Fällen mit Alkalien, sowie durch Einwirkung der Luft auf eine Eisenvitriollösung entstehen verschiedene basische Ferrisulfate.

In einer Eisenbeize, welche durch Oxydation von Eisenvitriollösung mit Salpetersäure dargestellt wurde, bildeten sich beim Stehen grosse, klare, hyacinthrothe, wahrscheinlich monokline Krystalle von $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + 14\,H_2O$. Wasser zersetzte dieselben unter Bildung des unlöslichen Salzes $Fe_2SO_4(OH)_4 + 5\,H_2O$ [1]).

Verschiedene basische Ferrisulfate kommen auch als Mineralien vor, welche durch Oxydation von Eisensulfiden entstanden sind, wie Vitriolocker, $Fe_2(SO_4)(OH)_4 + Fe_2(OH)_6 + H_2O$, welcher manchmal in fusslangen, braunen, grünen oder schwärzlichen, tropfsteinähnlichen Gebilden vorkommt, während Copiapit, $Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + 10\,H_2O$, in schwefelgelben Tafeln oder krystallinischen Schuppen auftritt, und Fibroferrit, $2\,F_2(SO_4)_2(OH)_2 + Fe_2SO_4(OH)_4 + 24\,H_2O$, gelbliche, feinfaserige Massen bildet.

Ferroferrisulfat. Die beiden Sulfate des Eisens bilden verschiedene Doppelsalze, von welchen auch einige Mineralien vorkommen, wie Römerit, $Fe_3(SO_4)_4 + 12\,H_2O$, der gelbe, monokline Krystalle bildet und sich bei Goslar findet; mit ihm zusammen, sowie als vulcanisches Gebilde, kommt Voltaït vor, in welchem Aluminium und Alkalimetalle als isomorphe Mischungen enthalten sind.

Ferrikaliumsulfat oder Eisenalaun, $Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O$, erhält man, wenn zu einer Lösung von Ferrisulfat die nöthige Menge Kaliumsulfat gesetzt und die concentrirte Flüssigkeit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 771.



bei 0° oder einer wenig höheren Temperatur stehen gelassen wird. Das Salz bildet hellviolette Octaëder und löst sich in etwa 5 Thln. kalten Wassers. Setzt man etwas Aetzkali zu der Lösung und lässt die dunkle Flüssigkeit verdunsten, so krystallisiren durchsichtige, gelbbraune, hexagonale Tafeln, welche die Zusammensetzung $5 K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2 Fe_2(SO_4)_2(OH)_2 + 16 H_2O$ und die optischen Eigenschaften des Turmalins haben. Seine Lösung zersetzt sich leicht in Eisenalaun und unlösliches basisches Ferrisulfat.

Ferrinitrat, $Fe_2(NO_3)_6$, entsteht durch Auflösen von Eisen in Salpetersäure; die braune, concentrirte Lösung setzt auf Zusatz von Salpetersäure, je nach der Menge derselben oder Concentration der Flüssigkeit, entweder farblose Würfel, $Fe_2(NO_3)_6 + 12 H_2O$, oder farblose, monokline Prismen, $Fe_2(NO_3)_6 + 18 H_2O$, ab. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich und lösen sich in Wasser zu einer braunen Flüssigkeit. Eisennitratlösung wird in der Färberei und Kattundruckerei als Beize benutzt.

Man kennt auch verschiedene basische lösliche und unlösliche Ferrinitrate.

(464) Ferriphosphate. Das normale Orthophosphat, $Fe_2(PO_4)_2 + 4 H_2O$, erhält man durch Zusatz von phosphorsaurem Natrium zu normalem Ferrichlorid als gelbweissen Niederschlag, welcher in verdünnten Mineralsäuren, aber nicht in kalter Essigsäure löslich ist. Beim starken Erhitzen verliert es sein Wasser und wird gelb. Fällt man Ferrisulfat mit zweifachsaurem Ammoniumphosphat, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von $2 Fe_2(PO_4H)_3 + 5 H_2O$.

Basische Phosphate kommen in der Natur vor und sind häufig ein Bestandtheil des Brauneisenerzes, mit dem Dufrenit oder Grüneisenstein, $Fe_2(OH)_3PO_4$, vorkommt, welcher sich selten in rhombischen Krystallen, sondern gewöhnlich in derben oder faserigen Knollen von lauchgrüner bis schwarzgrüner Farbe findet. Der Vivianit ist häufig mehr oder weniger oxydirt und geht in Braunit, $Fe_2(PO_4)_2 + 4 Fe_2PO_4(OH)_7 + 8 H_2O$, über, der hyacinthrothe oder gelbbraune, blätterige oder stengelige Massen bildet.

Ferriarsenit. Das basische Salz, $Fe_4O_5(OH)_5As = 4 Fe_2O_3 + As_2O_3 + 5 H_2O$, ist ein voluminöser, brauner, dem Ferrihydroxyd ähnlicher Niederschlag, welcher sich bildet, wenn man zu Ferriacetat eine wässerige Lösung von Arsentrioxyd oder von einem Arsenit setzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man die Lösung des Trioxyds mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd schüttelt, weshalb letzteres als Antidot bei Arsenvergiftungen gegeben wird (Bd. I, §. 396).

Ferriarsenate. Das normale Orthoarsenat findet sich als Skorodit, $Fe_2(AsO_4)_2 + 4 H_2O$, in grünen oder braunen, stark glänzenden, rhombischen Krystallen. Auch basische Arsenate kommen als Mineralien

vor, wie Eisensinter, $2 Fe_2(AsO_4)(OH)_3 + 9 H_2O$, welcher sich in weissen, gelben, braunen bis rothen, derben oder nierenförmigen Massen findet, und Würfelerz oder Pharmakosiderit, $Fe_2(AsP)_2O_8 + Fe_2(AsP)O_4(OH)_3 + 6 H_2O$, der in grünen bis braunen, glänzenden Würfeln und anderen Formen des regulären Systems krystallisirt.

Das saure Arsenat, $2 Fe_2(HAsO_4)_3 + 9 H_2O$, ist ein weisser Niederschlag, den einfach saures Natriumarsenat in einer Eisenchloridlösung erzeugt; es ist in Salzsäure leicht löslich und scheidet sich beim Abdampfen wieder als weisses Pulver aus.

Silicate des Eisens. Verschiedene Ferrosilicate und Ferrisilicate kommen als Mineralien vor; noch häufiger aber finden sich Doppeltsilicate, welche Alkalimetalle oder Metalle der alkalischen Erden u. s. w. enthalten. Fast immer sind dieselben isomorphe Gemenge, in welchen Ferrioxyd durch Alaunerde und Kalk, Magnesia, oder die Alkalien durch Ferroxyd, Manganoxyd u. s. w. ersetzt sind. Die Beschreibung derselben gehört der Mineralogie an.

Eisenbaum. Bei der Beschreibung der Darstellung des *olei martis* erwähnt Glauber: „Wenn man solche rothe *massam*, ehe sie in ein *oleum* zerflossen, in ein *oleum arenae vel silicum* leget, so wächst in einer oder zwei Stunden ein Baum daraus mit Wurzeln, Stamm, vielen Aesten und Zweigen, wunderbarlich anzusehen". Diese Erscheinung beruht darauf, dass Wasserglas, welches etwas Carbonat enthalten muss, das Eisenchlorid in Ferrisilicat und basisches Ferricarbonat zerlegt, welche Bläschen von Kohlendioxyd einschliessen und durch diese in dünnen, faden- oder bandförmigen Säulen oder Aesten in der Flüssigkeit emporgehoben werden. Statt des Ferrichlorids kann man auch Ferrochlorid, Kobaltchlorid, Nickelchlorid, Kupfernitrat und viele andere leicht lösliche Metallsalze nehmen und erhält so pflanzenähnliche oder korallenförmige Gebilde von verschiedener Farbe.

Cyanverbindungen des Eisens.

(465) Die Geschichte dieser eigenthümlichen Verbindungen beginnt mit der Entdeckung des Berlinerblaus, welche, wie schon im ersten Bande erwähnt wurde, Diesbach im Anfange des 18. Jahrhunderts zufällig machte. Macquer fand dann 1752, dass diese Farbe beim Kochen mit Kalilauge Eisenkalk zurücklässt, während ein eigenthümliches Salz in Lösung geht, welches phlogistisirtes Alkali oder gelbes Blutlaugensalz genannt wurde, und als dessen Bestandtheile Berthollet 1787 Alkali, Eisen und Blausäure nachwies. Proust zeigte dann 1806, dass das Eisen mit der Blausäure verbunden bleibt, wenn das Alkali im Blutlaugensalz durch andere Basen ersetzt wird, und Ittner betrachtete 'erbindungen des Eisenoxyds mit Blausäure und anderen ›ppelsalze.

Dieser Ansicht trat R. Porret[1]) 1814 und 1815 entgegen, welcher, einer Andeutung Berthollet's folgend, eine Reihe von Versuchen anstellte, aus welchen er den Schluss zog, die sogenannten eisenhaltigen blausauren Doppelsalze seien einfache Salze einer Säure, die aus Eisenoxydul und Blausäure zusammengesetzt sei, und welche er Ferruretted Chyazic Acid nannte (zusammengezogen aus Carbon, Hydrogen und Azote). Unmittelbar auf Porret's Abhandlungen folgte Gay-Lussac's klassische Untersuchung über die Blausäure, welche er als die Wasserstoffverbindung des Radicals Cyan erkannte, worauf dann 1819 Berzelius zeigte, dass alle eisenhaltigen blausauren Salze sich als Doppelcyanide auffassen lassen, wie z. B. das gelbe Blutlaugensalz nach unserer jetzigen Schreibweise als Cyaneisenkalium, $Fe(CN)_2 + 4\,KCN$.

Drei Jahre später erhielt Gmelin[2]) durch Einwirkung von Chlor auf dieses Salz ein neues Cyaneisenkalium, das seiner Farbe halber rothes Blutlaugensalz genannt wurde; dasselbe liess sich als ein Ferridoppelsalz, $Fe_2(CN)_6 + 6\,KCN$, auffassen. Gmelin zeigte jedoch, dass man in diesem Salz das Kalium durch Wasserstoff ersetzen kann und so eine neue Eisenblausäure erhält.

Im folgenden Jahre sprach Gay-Lussac die Ansicht aus, das gelbe Blutlaugensalz enthalte ein aus Eisen und Cyan bestehendes zusammengesetztes Radical, das er Cyanoferre nannte; Liebig[3]) dehnte diese Betrachtung auch auf die anderen eisenhaltigen Cyanverbindungen aus und betrachtete die obigen Salze als Verbindungen der zwei isomeren Radicale, C_6N_6Fe, welche er als Ferrocyan und Ferridcyan unterschied und ihnen die Symbole Cfy und Cfdy beilegte.

Graham nahm an, dass dieselben das Radical der Cyanursäure, das Tricyan $(CN)_3$, welches er Prussian nannte, enthielten; diese Ansicht gestattet, die Constitution dieser Verbindung einfach zu erklären.

Betrachtet man Eisen als ein vierwerthiges Element, so ergeben sich als die einfachsten Formeln für seine Chloride die folgenden:

Ferrochlorid:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Fe = Fe\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Ferrichlorid:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Fe - Fe\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Denkt man sich nun im Ferrochlorid jedes Atom Chlor durch das dreiwerthige Radical Tricyan vertreten, so erhält man das achtwerthige Radical Ferrocyan, und in ähnlicher Weise entsteht das sechswerthige Ferricyan, indem im Ferrichlorid die sechs Chloratome durch vier Tricyangruppen ersetzt werden[4]). Die entsprechenden Säuren haben hiernach die folgende Constitution:

---

[1]) Phil. Trans. 1814, S. 527; Ann. Phil. **12**, 214 u. **14**, 295. — [2]) Schweigg. Journn. **34**, 325. — [3]) Handwörterbuch **3**, 66. — [4]) Erlenmeyer, Lehrb. d. organ. Chem.

Ferrocyanwasserstoff:

$$\begin{matrix} H_2(CN)_3 \\ H_2(CN)_3 \end{matrix} \rangle Fe = Fe \langle \begin{matrix} (CN)_3H_2 \\ (CN)_3H_2 \end{matrix}$$

Ferricyanwasserstoff:

$$\begin{matrix} H_2(CN)_3 \\ H(CN)_3 \end{matrix} \rangle\!\!\rangle Fe - Fe \langle\!\!\langle \begin{matrix} (CN)_3H \\ (CN)_3H_2 \end{matrix}$$

Ferrocyanverbindungen.

(466) Ferrocyanwasserstoff oder Ferrocyansäure, $H_8(CN)_{12}Fe_2$, erhält man am besten, wenn man zu einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumferrocyanid ein gleiches Volum eisenfreier Salzsäure fügt, den Niederschlag bei Luftabschluss auf einer porösen Platte trocknet, in Alkohol löst und dann mit Aether fällt [1]). Es ist ein weisses, krystallinisches, aus Nädelchen bestehendes Pulver; grössere Krystalle erhält man durch Ueberschichten der alkoholischen Lösung mit Aether.

Ferrocyanwasserstoff ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmeckt und reagirt stark sauer und ist eine so kräftige Säure, dass es nicht nur essigsaure, sondern auch oxalsaure Salze zersetzt. Es oxydirt sich rasch an der Luft, besonders schnell beim Erhitzen unter Bildung von Blausäure und Berlinerblau (Williamson's Blau) [2]):

$$7\,H_8(CN)_{12}Fe + 2\,O_2 = 48\,HCN + 2\,Fe_7(CN)_{18} + 4\,H_2O.$$

Diese Reaction benutzt man in der Kattundruckerei, indem man das Muster mit einer Mischung von Weinsäure und gelbem Blutlaugensalz aufdruckt und dann im Dampfkasten erhitzt. Kocht man eine Lösung der Säure, so entweicht Blausäure und weisses saures Ferroferrocyanid bleibt zurück [3]):

$$2\,H_8(CN)_{12}\overset{IV}{Fe_2} = 12\,HCN + K_4\overset{IV}{Fe}[(CN)_{12}\overset{IV}{Fe_2}].$$

Diese Zersetzung erklärt die Darstellung der Blausäure aus Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure.

Kaliumferrocyanid, $K_3(C_3N_3)_4Fe_2 + 6\,H_2O = K_4Cfy + 3\,H_2O$. Dieses Salz, das unter dem älteren Namen gelbes Blutlaugensalz bekannt ist und auch noch jetzt manchmal blausaures Kali genannt wird, weil man früher das darin enthaltene Eisen als eine Verunreinigung ansah, bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung fast aller anderen Cyanverbindungen. Man erhält es, indem man rohe Potasche in birnförmigen Gefässen oder schalenförmigen Flammöfen schmilzt und ein Gemisch von Eisenfeile oder Drehspänen und thierischen Abfällen, wie wollene Lumpen, Horn, Hufe, Klauen, Haare, getrocknetes Blut u. s. w. allmälig einträgt. Hierbei entsteht Kaliumcyanid, während ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak entweicht; zugleich bildet der in den thierischen Stoffen enthaltene Schwefel, sowie das in der Potasche vorkommende

---

1) Liebig, Ann. Pharm. **87**, 127. — 2) Reimann und Carius, Ann. Chem. Pharm. **133**, 39. — 3) Ann. Chem. Pharm. **113**, 39.



Kaliumsulfat, Kaliumferrisulfid, $K_2S + Fe_2S_3$, welches unter Eisensulfid beschrieben werden wird. Behandelt man dann die erkaltete Schmelze mit Wasser, so bildet sich Blutlaugensalz nach der Gleichung:

$$13\,KCN + Fe_2S_3 = K_8(CN)_{12}Fe_2 + 2\,K_2S + KSCN.$$

Bei dieser Operation werden die eisernen Töpfe oder Schalen durch den Schwefelgehalt der Materialien sehr rasch angegriffen, und ferner findet Verlust durch Bildung von Kaliumthiocyanat statt. Eine bessere Ausbeute erhält man bei Anwendung einer sulfatfreien Potasche. Man setzt dann beim Behandeln der Schmelze mit Wasser frisch gefälltes Ferrocarbonat zu, welches man durch Einwirkung von Kreide oder Kalkstein auf eine Lösung von Ferrochlorid erhält und welches auf Kaliumcyanid wie folgt wirkt:

$$12\,KCN + 2\,FeCO_3 = K_8(CN)_{12}Fe_2 + 2\,K_2CO_3.$$

Durch Eindampfen der vom Rückstande oder der Schwärze getrennten Lauge erhält man eine Krystallisation von Rohsalz, aus dem man durch Umkrystallisiren Reinsalz darstellt. Die letzten Mutterlaugen liefern beim Verdampfen Blausalz, welches bei einer neuen Schmelzung verwendet wird.

Wie schon erwähnt, geht bei diesem Verfahren ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak verloren; ferner entstehen Verluste durch Bildung von Thiocyanat und Cyanat. Es sind daher zahlreiche Versuche gemacht worden, durch andere Verfahren bessere Ausbeuten zu erzielen; aber bis jetzt hat keines derselben Aufnahme in der Praxis gefunden. Ausserdem ist der Preis des Blutlaugensalzes in der neueren Zeit sehr gesunken, so dass seine Darstellung wenig lohnend ist; dasselbe wird nämlich vorzugsweise zur Darstellung von Berlinerblau benutzt, welches durch die Entwickelung der Ultramarinindustrie und die Fortschritte in der Fabrikation des Anilinblaus in den Hintergrund gedrängt worden ist. Ferner hat sich der Preis der thierischen Abfälle, welche jetzt in Masse in der Fabrikation von künstlichem Dünger verbraucht werden, so erhöht, dass viele Fabrikanten die Darstellung des Blutlaugensalzes aufgegeben oder doch sehr eingeschränkt haben.

Als Nebenproduct gewinnt man es bei der Darstellung von Potasche aus Kaliumchlorid. Wie bei der Sodafabrikation erwähnt worden ist, enthält die Rohsoda Cyanverbindungen, namentlich Natriumferrocyanid, das sich nicht leicht von den anderen vorhandenen Salzen trennen lässt; dagegen kann man das in der Rohpotasche enthaltene Blutlaugensalz leicht aus den Mutterlaugen gewinnen.

Man stellt es auch nach dem Verfahren von Ortlieb und Muller dar, indem man rohes Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, das noch andere Basen enthält, in Dampfform durch glühende, eiserne Retorten leitet, wobei sich Ammoniak, Ammoniumcyanid, Blausäure und kohlenstoffhaltige Gase bilden. Man leitet dieselben in verdünnte Schwefelsäure, absorbirt dann die Blausäure in Kalilauge und fängt die nicht gelösten

Gase, welche zur Beleuchtung oder Heizung dienen, in Gasometern auf. Um das Kaliumcyanid in Blutlaugensalz zu verwandeln, fügen Ortlieb und Muller aus Eisenvitriol durch Kalkmilch gefälltes Ferrohydroxyd zu seiner Lösung [1]).

Kaliumferrocyanid entsteht auch, wenn man ein Ferrosalz mit überschüssigem Kaliumcyanid versetzt. Hierbei entsteht zuerst ein hellbrauner Niederschlag, welcher früher für Ferrocyanid gehalten wurde, aber stets Kaliumcyanid enthält und wahrscheinlich die Formel $Fe_2(CN)_5K$ hat; derselbe löst sich in Kaliumcyanid leicht auf:

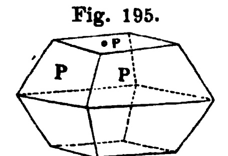
$$Fe_2(CN)_5K + 7KCN = Fe_2(CN)_{12}K_8.$$

Auch metallisches Eisen löst sich in Kaliumcyanidlösung in der Kälte langsam und beim Erhitzen schneller auf, wobei sich, wenn die Luft abgeschlossen ist, Wasserstoff entwickelt:

$$12KCN + 2Fe + 4H_2O = Fe_2(CN)_{12}K_8 + 4KOH + 2H_2.$$

Kaliumferrocyanid bildet tetragonale Pyramiden mit vorherrschender Endfläche, Fig. 195, welche gewöhnlich citronengelb und trübe sind; kleine Krystalle dagegen sind bernsteingelb und durchsichtig. Sein specifisches Gewicht ist 1,83; es ist an reiner Luft unveränderlich; beim Erhitzen fängt bei 60° an Krystallwasser zu entweichen, welches erst bei 100° vollständig abgegeben wird, wenn man das gepulverte Salz wiederholt zerreibt; das wasserfreie Salz ist ein weisses Pulver. Sein Geschmack ist süsslich salzig und etwas bitter; es ist nicht giftig und wirkt in grösseren Dosen als Abführmittel. Es löst sich in 4 Thln. kalten und 2 Thln. kochenden Wassers und ist unlöslich in Weingeist, der es aus seiner Lösung in gelblich-weissen, perlglänzenden Schuppen fällt. Seine Lösung setzt, dem Lichte ausgesetzt, langsam Berlinerblau ab; beim Kochen an der Luft entweicht etwas Ammoniak und sie wird alkalisch.

Fig. 195.



Das käufliche Salz enthält manchmal grössere Mengen von Kaliumsulfat, welches nur schwierig durch Umkrystallisiren beseitigt werden kann.

(467) Natriumferrocyanid, $Na_8(C_3N_3)_4Fe_2 + 24H_2O$, erhält man am Besten durch Kochen von Berlinerblau mit Natronlauge; es bildet gelbe, durchsichtige, monokline Säulen, welche an warmer Luft verwittern.

Natriumkaliumferrocyanid, $Na_2K_6(C_3N_3)_4Fe_2 + 7H_2O$, entsteht, wenn man das entsprechende Ammoniumsalz mit Natronlauge erhitzt, und bildet vierseitige Prismen, welche leicht in Wasser löslich sind.

Ammoniumferrocyanid, $(NH_4)_8(C_3N_3)_4Fe_2 + 6H_2O$, erhält man, wenn man Ferrocyanwasserstoff mit Ammoniak sättigt oder das

[1]) Bull. Soc. Chim. 41, 448.

Bleisalz durch Ammoniumcarbonat zersetzt; es krystallisirt in gelben Prismen und ist isomorph mit dem Kaliumsalz.

Ammoniumkaliumferrocyanid, $(NH_4)_2K_6(C_3N_3)_4Fe_2 + 6H_2O$, bildet sich, wenn man eine ammoniakhaltige Lösung von Kaliumferricyanid mit reducirenden Mitteln, wie Traubenzucker, behandelt. Es krystallisirt in tetragonalen Prismen und ist leicht in Wasser löslich.

Calciumferrocyanid, $Ca_4(C_3N_3)_4Fe_2 + 24H_2O$, entsteht, wenn man Berlinerblau mit nicht überschüssiger Kalkmilch kocht, oder wenn man Calciumcarbonat in Ferrocyanwasserstoff löst. Es ist äusserst löslich in Wasser und bildet gelbliche, flache trikline Säulen, die unangenehm und bitter schmecken.

Strontiumferrocyanid, $Sr_4(C_3N_3)_4Fe_2 + 30H_2O$, wird in ähnlicher Weise wie das Calciumsalz erhalten und bildet schöne monokline, leicht in Wasser lösliche Krystalle.

Baryumferrocyanid, $Ba_4(C_3N_3)_4Fe_2 + 12H_2O$, erhält man durch Kochen von Berlinerblau mit Barytwasser oder durch Einwirkung von Ferrosulfat auf Baryumcyanid. Es bildet flache monokline Prismen, welche sich in 584 Thln. kalten und 116 Thln. kochenden Wassers lösen.

Baryumkaliumferrocyanid, $K_4Ba_2(C_3N_3)_4Fe_2 + 6H_2O$, wird in kleinen, gelblichen, abgestumpften Rhomboëdern erhalten, wenn man die kochend gesättigten Lösungen von 2 Thln. Blutlaugensalz und 1 Thl. Baryumchlorid mischt und erkalten lässt. Es löst sich in 38 Thln. kalten und 9,5 Thln. kochenden Wassers und eignet sich besonders zur Darstellung anderer Doppelferrocyanide des Kaliums, welche man durch Einwirkung der betreffenden Sulfate auf dasselbe erhält.

Fällt man eine heisse Lösung von Blutlaugensalz mit einem Ueberschuss von Baryumchlorid, so erhält man ein Gemisch des Doppelsalzes mit Baryumferrocyanid, welches in das letztere übergeht, wenn man den krystallinischen Niederschlag mit der Lösung kocht.

Zinkferrocyanid, $Zn_4(C_3N_3)_4Fe_2$, ist ein weisser Niederschlag, welcher in der Medicin angewandt wird (*Zincum ferrocyanatum*).

Kupferferrocyanid, $Cu_4(C_3N_3)_4F_2$, ist ein schön brauner Niederschlag, welcher als Farbe unter dem Namen Hatchett's Braun bekannt ist.

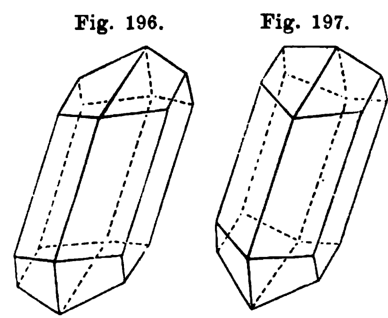
Die Ferrocyanide der meisten anderen Metalle sind ebenfalls schwer löslich oder unlöslich in Wasser; einige derselben haben charakteristische Färbungen, wie die des Eisens, Kupfers, Urans u. s. w., weshalb man Blutlaugensalz als Reagens auf diese Metalle benutzt.

Ferricyanide.

(468) Ferricyanwasserstoff, $H_6(C_3N_3)_4Fe_2 = 2H_3Cfdy$, erhält man durch Zersetzung des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung bei gelinder Wärme. Die Säure krystallisirt

in braunen Nadeln, welche einen sauren und zusammenziehenden Geschmack haben.

Kaliumferricyanid, $K_6(C_3N_3)_4Fe_2$, ist unter dem Namen rothes Blutlaugensalz bekannt und entsteht, wenn man Kaliumferrocyanid mit Oxydationsmitteln behandelt. Im Grossen gewinnt man es durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz:


Fig. 196. Fig. 197.

$$K_8(C_3N_3)_4Fe_2 + Cl_2 = K_6(C_3N_3)_4Fe_2 + 2\,KCl.$$

Von dem zugleich entstehenden Kaliumchlorid lässt sich das Salz leicht durch Krystallisation trennen.

Kassner wendet zur Ueberführung von Ferrocyankalium in Ferrisalz, bleisauren Kalk bezw. ein Gemenge von Bleidioxyd mit Calciumcarbonat an. Letzteres entsteht durch Aufschliessen von bleisaurem Kalk mit Natriumcarbonat unter Druck:

$$Ca_2PbO_4 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O = \underbrace{PbO_2 + 2\,CaCO_3}_{\text{in Wasser unlöslich.}} + 4\,NaOH$$

Das nach Ueberführen des gelben Blutlaugensalzes in Ferricyankalium zurückbleibende Gemenge von Bleioxyd mit Calciumcarbonat wird zur Darstellung von bleisaurem Kalk verwerthet. Die nach diesem Verfahren entstehende Lösung von Ferricyankalium enthält Kaliumcarbonat, welches noch in ersteres Salz umgewandelt wird.

Das Ferricyankalium krystallisirt in grossen, dunkelrothen, monoklinen Prismen, Fig. 196, welche häufig als Zwillinge, Fig. 197, auftreten, das specifische Gewicht 1,8 haben und schwach zusammenziehend und salzig schmecken. Beim Zerreiben giebt es ein dunkelgelbes Pulver und in Wasser löst es sich mit braungelber Farbe, welche beim Verdünnen citronengelb wird. 100 Thle. Wasser lösen [1]):

bei	4,4°	10°	15,6°	37,8°	100°
$K_6(C_3N_3)_4Fe_2$. . . .	33,0	36,6	39,7	58,8	77,6

und bei 104°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 82 Thle. In Weingeist ist es nur wenig löslich.

Die Lösung färbt sich am Lichte bald dunkler, und es entsteht ein blauer Niederschlag, während die Lösung nun etwas gelbes Blutlaugensalz enthält.

Wenn man das Salz in einer Flamme erhitzt, so verbrennt es mit Funkensprühen, und mit Ammoniumnitrat bildet es ein Gemenge, welches beim Erhitzen heftig detonirt. Es ist ein kräftiges Oxydations-

[1]) Wallace, Journ. Chem. Soc. 7, 80.

mittel, namentlich in alkalischer Lösung, und verwandelt die Monoxyde des Bleies und Mangans in die Dioxyde; kocht man es mit einer Lösung von Chromsesquioxyd in Kali, so bilden sich Kaliumchromat und gelbes Blutlaugensalz:

$$3\,K_6(C_3N_3)_4Fe_2 + Cr_2O_3 + 10\,KOH$$
$$= 3\,K_8(C_3N_3)_4Fe_2 + 2\,K_2CrO_4 + 5\,H_2O.$$

Bringt man Natriumamalgam in seine Lösung, so entsteht das schon beschriebene Natriumkaliumferrocyanid, und Wasserstoffdioxyd verwandelt es in Kaliumferrocyanid:

$$4\,K_6(C_3N_3)_4Fe_2 + 4\,H_2O_2 = 3\,K_8(C_3N_3)_4Fe_2 + H_8(C_3N_3)_4Fe_2 + 4O_2.$$

Dagegen oxydirt Wasserstoffdioxyd eine neutrale Lösung des gelben Salzes zu Ferricyanid (Weltzien):

$$K_8(C_3N_3)_4Fe_2 + H_2O_2 = K_6(C_3N_3)_4Fe_2 + 2\,KOH.$$

Während das gelbe Salz nur als Abführmittel wirkt, ist das rothe ein heftiges Gift.

Natriumferricyanid, $Na_6(C_3N_3)_4Fe_2 + H_2O$, erhält man durch die Einwirkung von Chlor auf das Ferrocyanid. Es löst sich in 1,25 Thln. kochenden und 5,3 Thln. kalten Wassers und krystallisirt in rubinrothen, vierseitigen Säulen, welche an der Luft zerfliessen.

Natriumkaliumferricyanid, $Na_3K_3(C_3N_3)_4Fe_2$, krystallisirt in schön rothen Würfeln, welche sich bilden, wenn man das Natrium- und Kaliumsalz zusammen krystallisiren lässt.

Ammoniumferricyanid, $(NH_4)_6(C_3N_3)_4Fe_2 + H_2O$, wird in analoger Weise wie das Kaliumsalz erhalten und bildet schön rothe, monokline, in Wasser leicht lösliche und an der Luft beständige Prismen.

Bleiferricyanid, $Pb_3(C_3N_3)_4Fe_2 + 16\,H_2O$, erhält man beim Vermischen heisser Lösungen des Kaliumsalzes und Bleinitrats in dunkelrothbraunen, hahnenkammförmig gruppirten Krystallen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas mehr löslich sind.

Die Ferricyanide der meisten anderen schweren Metalle sind Niederschläge, welche gewöhnlich eine gelbe, grünliche, braune oder rothbraune Farbe haben, aber auch, wie die des Zinns, farblos sind.

Ferrocyanide und Ferricyanide des Eisens.

(469) Saures Ferroferrocyanid, $H_4\overset{IV}{Fe_2}(C_3N_3)_4\overset{IV}{Fe_2}$, ist das weisse Pulver, welches beim Kochen einer wässerigen Ferrocyanwasserstofflösung entsteht. Das entsprechende Kaliumsalz, $K_4\overset{IV}{Fe_2}(C_3N_3)_4\overset{IV}{Fe_2}$, bleibt im Rückstande bei der Darstellung von Blausäure aus gelbem Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure; damit identisch ist wahrscheinlich der weisse Niederschlag, welchen ein reines Ferrosalz in der Lösung von Kaliumferrocyanid erzeugt.

An der Luft färben sich diese Verbindungen unter Aufnahme von Sauerstoff rasch blau. Erhitzt man das Kaliumsalz mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man die Verbindung $K_2\overset{VI}{Fe_2}(C_3N_3)_4\overset{IV}{Fe_2} + 4\,H_2O$, welche nach dem Trocknen ein prachtvoll violettblaues Pulver bildet, das in dünnen Schichten, wie man sie durch Aufschwemmen in Wasser erhält, mit grüner Farbe durchsichtig ist. Erwärmt man es mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz, so entsteht wieder das weisse Salz und die Lösung enthält rothes Blutlaugensalz [1]):

$$K_2\overset{VI}{Fe_2}(CN)_{12}\overset{IV}{Fe_2} + K_8\overset{IV}{Fe_2}(CN)_{12} = K_4\overset{IV}{Fe_2}(CN)_{12}\overset{IV}{Fe_2} + K_6\overset{IV}{Fe_2}(CN)_{12}.$$

Lösliches Berlinerblau oder **Ferrikaliumferrocyanid** $K_2\overset{VI}{Fe_2}(C_3N_3)_4\overset{IV}{Fe_2}$. Ferrisalze erzeugen in einer überschüssigen Lösung von gelbem Blutlaugensalze einen blauen Niederschlag, welcher gewöhnlich **Berlinerblau** genannt wird und früher für Ferriferrocyanid gehalten wurde. Ein sehr ähnlicher Niederschlag, welchen man **Turnbull's Blau** nennt und der Ferroferricyanid enthält, entsteht, wenn man eine Lösung von Eisenvitriol in eine Lösung von rothem Blutlaugensalz giesst. Die so erhaltenen Niederschläge enthalten aber stets Kalium, indem sich zunächst das obige Doppelsalz bildet, das dieselbe Zusammensetzung hat, wie die vorher erwähnte violettblaue Verbindung, aber ganz verschieden davon ist. Man erhält es rein, wenn man die Lösungen der Eisensalze in einen Ueberschuss des Ferrocyanids oder Ferricyanids eingiesst. Man wäscht dann mit Wasser, um das Kaliumchlorid zu entfernen, bis das Waschwasser sich blau färbt. Der Rückstand hat die oben angegebene Zusammensetzung, ist in reinem Wasser vollkommen zu einer schön blauen Flüssigkeit löslich und wird daraus durch Salze wieder gefällt.

Dass Ferrisalze in einer Ferrocyanidlösung einen Niederschlag von derselben Zusammensetzung erzeugen, wie Ferrosalze in einer Ferricyanidlösung, ist nicht schwierig zu erklären, wenn man sich die nachstehenden Umsetzungsgleichungen ansieht:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; K \\ \quad\;\; | \\ \quad /(CN)_3{-}K \\ Fe \\ \| \quad \backslash(CN)_3{=}K_2 \\ \| \quad /(CN)_3{=}K_2 \\ Fe \\ \quad \backslash(CN)_3{-}K \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; K \end{array} + \begin{array}{l} Cl\diagdown \\ \quad\;\; Fe \\ Cl_2{/\!\!/} \;\; | \\ Cl_2{\diagdown\!\!\diagdown} \; | \\ \quad\;\; Fe \\ Cl\diagup \end{array} = \begin{array}{l} \quad\;\; K \\ \quad\;\; | \\ \quad /(CN)_3\diagdown \\ Fe \qquad\qquad Fe \\ \| \quad \backslash(CN)_3{/\!\!/} \;\; | \\ \| \quad /(CN)_3{\diagdown\!\!\diagdown} \; | \\ Fe \qquad\qquad Fe \\ \quad \backslash(CN)_3\diagup \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; K \end{array} + 6\,KCl.$$

---

[1]) Williamson, Ann. Chem. Pharm. 57, 228.



$$\begin{array}{l} \quad K \\ \quad | \\ Fe{<}\begin{array}{l}(CN)_3-K\\(CN)_3-K\end{array} \\ | \\ Fe{<}\begin{array}{l}(CN)_3-K\\(CN)_3-K\end{array} \\ \quad | \\ \quad K \end{array} + \begin{array}{l} \begin{array}{l}Cl\\Cl\end{array}{>}Fe \\ \qquad \| \\ \begin{array}{l}Cl\\Cl\end{array}{>}Fe \end{array} = \begin{array}{l} \quad K \\ \quad | \\ Fe{<}\begin{array}{l}(CN)_3\\(CN)_3\end{array}{>}Fe \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ Fe{<}\begin{array}{l}(CN)_3\\(CN)_3\end{array}{>}Fe \\ \quad | \\ \quad K \end{array} + 4\,KCl.$$

Die so construirten Formeln müssen identisch sein, da es gleichgültig ist, ob die vierwerthige Ferrogruppe oder die sechswerthige Ferrigruppe einmal auf der einen und das zweite Mal auf der anderen Seite stehen [1]).

Das lösliche Berlinerblau wurde zuerst von Berzelius [2]) und Robiquet [3]) aus Kaliumferrocyanid erhalten; dass es Kalium als wesentlichen Bestandtheil enthalte und ihm obige Formel zukomme, vermuthete zuerst Kekulé [4]); bewiesen wurde es von Reindel [5]), und Skraup zeigte dann, dass der aus Kaliumferricyanid erhaltene Niederschlag damit identisch ist.

(470) Turnbull's Blau oder Ferroferricyanid,

$$\overset{VI}{(Fe_2)_2}\overset{IV}{(Fe_2)_3}(C_3N_3)_8 = 2\,Fe_5(CN)_{12},$$

wurde zuerst von Gmelin [6]) durch Fällen von Eisenvitriol mit rothem Blutlaugensalz erhalten und später in England, wo man es im Grossen darstellte, nach dem Namen des vermeintlichen Entdeckers Turnbull's Blau genannt. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man das lösliche Berlinerblau mit einem Ferrosalz fällt (Skraup), oder Ferrosulfat zu einer Lösung von Ferricyanwasserstoff setzt [7]).

Beim Erhitzen entweicht Blausäure unter Bildung von Ferrioxyd; mit Kalilauge gekocht, liefert es gelbes Blutlaugensalz und schwarzes Eisenhydroxyd:

$$Fe_5(CN)_{12} + 8\,KOH = K_8(CN)_{12}Fe_2 + Fe_3(OH)_8.$$

Unlösliches Berlinerblau oder Williamson's Blau, $\overset{VI}{(Fe_2)_4}\overset{IV}{(Fe_2)_3}(C_3N_3)_{12} = 2\,Fe_7(CN)_{18}$, erhält man mit löslichem Berlinerblau gemischt, wenn man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz in eine Eisenchloridlösung giesst. Durch längeres Erhitzen des Niederschlages mit Ferrichlorid lässt sich das Kalium entfernen. Ferner entsteht es durch Oxydation von Turnbull's Blau, z. B. wenn man dasselbe

[1]) Skraup, Liebig's Ann. 186, 371. — [2]) Schweigg. Journ. 30, 34. — [3]) Ann. Chim. Phys. 44, 279. — [4]) Lehrb. d. org. Chem. 1, 327. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 102, 38. — [6]) Williamson, Ann. Chem. Pharm. 57, 234. — [7]) Reynolds, Journ. chem. Soc. 1887, p. 644.

mit Salpetersäure oder Chlorwasser behandelt (Williamson):

$$6\,Fe_5(CN)_{12} + Cl_6 = 4\,Fe_7(CN)_{18} + Fe_2Cl_6.$$

Es bildet sich auch durch Fällen von löslichem Berlinerblau (Skraup), oder Ferrocyanwasserstoff (Reynolds) mit Ferrichlorid.

Im trockenen Zustande bildet es ein tiefblaues Pulver, das beim Reiben starken Kupferglanz annimmt und stets eine gewisse Menge Wasser enthält, das man durch Erhitzen nicht austreiben kann, da Zersetzung eintritt unter Entweichen von Blausäure und Bildung von Ferrioxyd. An der Luft stark erhitzt, verbrennt es wie Zunder. Kocht man es mit Aetzlauge, so entsteht ein Ferrocyanid und Eisenhydroxyd:

$$2\,Fe_7(CN)_{18} + 24\,HOK = 3\,K_8(CN)_{12}Fe_2 + 4\,Fe_2(OH)_6.$$

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in eine weisse, teigige Masse, ohne dass Blausäure gebildet oder Eisen entzogen wird. Trocknet man sie im luftleeren Raume auf einer porösen Platte, so bleibt ein amorphes Pulver zurück, welches von Wasser in Berlinerblau und Schwefelsäure zersetzt wird (Berzelius).

Das im Handel vorkommende Berlinerblau gewinnt man durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit gelbem Blutlaugensalz. Der mehr oder weniger blau gefärbte Niederschlag wird durch Aussetzen an der Luft oder Behandeln mit Chlorwasser, verdünnter Salpetersäure oder Chlorkalklösung oxydirt und dann mit Salzsäure behandelt, um das gebildete Ferrioxyd, welches ihm eine grünliche Färbung ertheilt, zu entfernen, und dann getrocknet. Es bildet ein tiefblaues Pulver oder Stücke mit muscheligem Bruch und Kupferglanz, enthält stets mehr oder weniger Kalium und ist ein Gemisch der drei vorhergehenden Verbindungen in wechselnden Verhältnissen.

Berlinerblau löst sich in Ammoniumnitrat mit violetter und in Oxalsäurelösung mit rein blauer Farbe; letztere Flüssigkeit wurde früher als blaue Tinte benutzt; jetzt verwendet man dazu gewöhnlich die violetten und blauen Anilinfarben.

Die verschiedenen blauen Eisencyanverbindungen sind alle wasserhaltig und hygroskopisch; ein Theil des Wassers ist darin so fest gebunden, dass es beim Erhitzen nur unter vollständiger Zersetzung der Substanz entweicht.

Berlinergrün, $\overset{VI}{(Fe_2)_6}\overset{IV}{(Fe_2)_3}(C_3N_3)_{16} = 2\,Fe_9(CN)_{24}$, erhält man als wasserhaltigen, grünen Niederschlag, wenn man Chlor im Ueberschuss durch eine Lösung von gelbem oder rothem Blutlaugensalz leitet. dann zum Kochen erhitzt und den Niederschlag längere Zeit mit Salzsäure kocht (Pelouze). Erhitzt man die trockene Verbindung auf 180^0, so entweicht Cyangas und es entsteht eine violettblaue Verbindung. Kalilauge zersetzt es in Ferrihydroxyd und ein Gemisch von gelbem und rothem Blutlaugensalz.

$$2\,Fe_9(CN)_{24} + 30\,KOH = 3\,K_8(CN)_{12}Fe_2 + K_6(CN)_{12}Fe_2 + 5\,Fe_2(OH)_6.$$

Durch längere Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Williamson's Violett erhält man ebenfalls einen grünen Körper, der höchst wahrscheinlich Berlinergrün ist.

Ein Ferrisalz des Ferricyanwasserstoffs ist nicht im festen Zustande bekannt; setzt man Ferrichlorid zu einer Lösung von rothem Blutlaugensalz, so entsteht kein Niederschlag, aber die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und enthält wohl das Salz $\overset{VI}{Fe_2}(C_3N_3)_4\overset{VI}{Fe_2}$.

Nitroprusside oder Nitroferricyanide.

(471) L. Gmelin und andere Chemiker beobachteten, dass die kaffeebraune Lösung, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes Blutlaugensalz erhält, durch Zusatz eines Sulfids der Alkalimetalle prachtvoll blau oder purpurroth gefärbt wird. Playfair[1]) zeigte dann, dass die Reaction hervorgerufen wird durch die Gegenwart eigenthümlicher Verbindungen, welche bei der Behandlung des gelben und rothen Blutlaugensalzes mit Salpetersäure entstehen, und die er Nitroprusside nannte. Nitroprussidwasserstoff bildet sich auch, wenn man Stickoxyd in eine angesäuerte Lösung von Kaliumferrocyanid leitet; hierbei wird zunächst Ferricyanwasserstoff erzeugt:

$$H_8(CN)_{12}Fe_2 + NO = H_6(CN)_{12}Fe_2 + H_2O + N.$$

Dann wirkt das Stickoxyd weiter ein wie folgt:

$$H_6(CN)_{12}Fe_2 + 2\,NO = H_4(CN)_{10}(NO)_2Fe_2 + 2\,HCN.$$

Kaliumnitroprussid bildet sich auch, wenn man den Niederschlag, welchen Kaliumcyanid aus einer Ferrosalzlösung fällt, mit Kaliumnitrit behandelt:

$$K_2Fe_4(CN)_{10} + 2\,KNO_2 = K_4Fe_2(CN)_{10}(NO)_2 + 2\,FeO.$$

Das Eisenmonoxyd wird dabei durch das Nitrit unter Ammoniakbildung zu Sesquioxyd oxydirt[2]).

Um Nitroprussidverbindungen darzustellen, übergiesst man gepulvertes Blutlaugensalz mit dem doppelten Gewichte starker Salpetersäure, welche mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Die kaffeebraune Lösung entwickelt neben Stickstoff und Blausäure auch Kohlendioxyd, Cyangas, und, nach dem stechenden Geruch zu schliessen, Cyansäure, welche durch Oxydation der Blausäure entstehen. Sowie alles gelöst ist, erwärmt man auf dem Wasserbade, wobei die Gasentwickelung fortdauert, bis die Lösung von Eisenvitriol nicht mehr blau, sondern dunkelgrün oder schiefergrau gefällt wird. Beim Erkalten krystallisirt Salpeter aus, von dem man die stark saure Mutterlauge abgiesst, mit Kaliumcarbonat oder besser Natriumcarbonat sättigt und zum Kochen

[1]) Phil. Trans. 1849, 2, 477. — [2]) Städler, Zeitschr. f. Chem. 5, 559.



erhitzt. Es bildet sich dann gewöhnlich ein grüner oder brauner Niederschlag, den man durch Filtration entfernt und die noch vorhandenen Nitrate von den Nitroprussiden durch Krystallisation trennt. Man kann auch die Lösung mit Kupfervitriol fällen und den hellgrünen Niederschlag nach dem Auswaschen durch Kochen mit löslichen, basischen Hydroxyden in andere Salze überführen.

(472) Nitroprussidwasserstoff, $H_4(CN)_{10}(NO)_2Fe_2$, erhält man durch Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure oder des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure. Die rothe, stark saure Lösung hinterlässt beim Verdampfen im luftverdünnten Raume dunkelrothe, zerfliessliche Prismen; die Verbindung ist sehr unbeständig und zersetzt sich schon zum Theil während des Concentrirens der Lösung unter Bildung von Ferrihydroxyd, Blausäure u. s. w.

Kaliumnitroprussid, $K_4(CN)_{12}(NO)_2Fe_2$, bildet monokline, dunkelrothe Prismen, welche zerfliesslich und leicht in Wasser löslich sind.

Natriumnitroprussid, $Na_4(CN)_{10}(NO)_2Fe_2 + 4H_2O$, krystallisirt unter den löslichen Nitroprussiden am besten und wird gewöhnlich dargestellt, indem man die oben erwähnte Lösung, welche dieses Salz neben den Nitraten des Kaliums und Natriums enthält, in der Wärme so weit concentrirt, bis eine genügende Menge des Nitroprussids auskrystallisirt, welches man aus der noch warmen Lösung entfernt, um Beimischung von Nitraten zu vermeiden. Man reinigt es dann durch Umkrystallisiren; es bildet grosse, rubinrothe, rhombische Prismen, welche sich in 2,5 Thln. Wasser bei 15° lösen und in heissem Wasser etwas löslicher sind. Setzt man seine Lösung dem Lichte aus, so scheidet sich Berlinerblau ab und Stickoxyd entweicht. Kocht man es mit Natronlauge, so fällt Ferrohydroxyd nieder und es entstehen Natriumferrocyanid und Natriumnitrit:

$$6Na_4(CN)_{10}(NO)_2Fe_2 + 28NaOH$$
$$= 2Fe(OH)_2 + 5Na_8(CN)_{12}Fe_2 + 12NaNO_2 + 12H_2O.$$

Die Nitroprusside des Ammoniums und der Erdalkalimetalle sind ebenfalls rothe, leicht lösliche Salze, deren Lösungen sich beim Aufbewahren oder Kochen unter Abscheidung von Berlinerblau oder Eisenoxyd zersetzen. Das Silbersalz und das Ferrosalz sind fleischfarbige Niederschläge.

Sehr charakteristisch für die löslichen Nitroprusside ist die prachtvoll purpurblaue Färbung, welche sie in Lösungen der alkalischen Sulfide erzeugen. Da freier Schwefelwasserstoff diese Reaction nicht giebt, so kann man sie benutzen, um kleine Mengen von Alkalien oder alkalischen Erden in einer Lösung nachzuweisen, indem man einige Blasen Schwefelwasserstoff einleitet und dann einige Tropfen Natriumnitroprussidlösung zusetzt. Die blaue Verbindung ist sehr unbeständig und zersetzt sich

rasch unter Bildung von Blausäure, Ammoniak, Stickstoff, Ferrocyaniden, Thiocyanaten u. s. w.

Wenn man alkoholische Lösungen von Natriumsulfid und Natriumnitroprussid mischt, so fällt der blaue Körper in öligen Tropfen aus.

Thiocyanate des Eisens.

(473) Ferrothiocyanat, $Fe(SCN)_2 + 3\,H_2O$, erhält man in grossen, hellgrünen, monoklinen Krystallen, wenn man Eisendraht in concentrirter Thiocyansäure löst und die Flüssigkeit bei Luftabschluss abdampft. Das Salz löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether und färbt sich an der Luft rasch roth.

Ferrithiocyanat, $Fe_2(SCN)_6 + 3\,H_2O$. Die blutrothe Färbung, welche ein lösliches Thiocyanat in der Lösung eines Ferrisalzes erzeugt, beruht auf der Bildung dieser Verbindung, welche man rein erhält, indem man ein in den richtigen Verhältnissen hergestelltes Gemenge von wasserfreiem Ferrisulfat und Kaliumthiocyanat mit Alkohol erschöpft und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum verdampft. Es bildet dunkelrothe, fast schwarze Würfel, welche sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen. Schüttelt man die concentrirte wässerige Lösung mit Aether, so wird sie farblos und der Aether färbt sich purpurroth. Beim Erhitzen oder Verdünnen mit viel Wasser entfärbt sich die wässerige Lösung unter Abscheidung von Ferrihydroxyd. Sie wird auch durch reducirende Körper farblos, sowie auf Zusatz von Quecksilberchlorid und Goldchlorid, indem sich Doppelthiocyanate als schwarze, krystallinische Niederschläge bilden.

G. Krüss und H. Morath [1]) erhielten mit Rhodankalium Doppelrhodanide von der Zusammensetzung $Fe(CNS)_3 . 9\,KCNS . 4\,H_2O$ und $Fe(CNS)_3 . 3\,KCNS$. Beide Verbindungen sind stark hygroskopisch. Die erstere ist in absolutem Aether unlöslich, durch wasserhaltigen Aether wird dieselbe zersetzt.

Eisen und Schwefel.

(474) Eisenmonosulfid, FeS, findet sich als Troïlit in kleiner Menge in vielen Meteorsteinen und bildet sich leicht durch directe Vereinigung der beiden Elemente. Eisendraht verbrennt daher in Schwefeldampf mit glänzendem Lichte, und eine Schwefelstange durchbohrt rothglühendes Stabeisen und Stahl, aber nicht Roheisen [2]), indem sich geschmolzenes Eisensulfid bildet. Um es darzustellen, erhitzt man ein Gemenge von 3 Thln. reiner Eisenfeile mit 2 Thln. Schwefel in einem bedeckten Tiegel allmälig bis zu starkem Glühen. Man erhält

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2061. — [2]) Evain, Ann. chim. phys. 25, 106.



so eine poröse, schwarze Masse, welche bei höherer Temperatur schmilzt und dabei Schwefel ausscheidet, wenn sich höhere Sulfide gebildet hatten, da diese beim Erhitzen in Schwefel und Monosulfid zerfallen. Häufiger jedoch enthält das künstlich dargestellte Sulfid überschüssiges Eisen, das man durch nochmaliges Erhitzen mit Schwefel beseitigen kann.

Berzelius empfiehlt zur Darstellung des reinen Monosulfids das Verfahren von Gahn, wonach man eine weissglühende Eisenstange in geschmolzenen Schwefel taucht; das gebildete Sulfid schmilzt sofort und fliesst ab, und man wiederholt die Operation, so lange noch freier Schwefel vorhanden ist.

Reines Eisenmonosulfid ist eine gelbliche, krystallinische, metallglänzende Masse und bildet zuweilen hexagonale Prismen. Es hat das specifische Gewicht 4,69, ist nicht magnetisch und verliert weder beim Glühen im Wasserstoffstrome, noch wenn es bei Luftabschluss zur Weissgluth erhitzt wird, Schwefel. Bei Luftzutritt oxydirt es sich bei gelinder Hitze zum Theil zu Ferrosulfat; bei stärkerem Erhitzen entstehen Schwefeldioxyd und Ferrioxyd.

Schwefelammonium fällt aus Lösungen von Ferrosalzen schwarzes, amorphes, wasserhaltiges Monosulfid und aus Ferrisalzen ein Gemisch desselben mit Schwefel:

$$Fe_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + S + 6NH_4Cl.$$

Rührt man 7 Thle. Eisenfeile und 4 Thle. Schwefel mit Wasser zu einem Brei an, so entsteht unter Wärmeentwickelung ebenfalls das schwarze Sulfid; dasselbe oxydirt sich sehr rasch an der Luft unter Erhitzung, welche bei grösseren Massen zur Entzündung steigen kann. Man kann daher nach Lemery künstliche Vulcane nachbilden, wenn man mehrere Pfunde des obigen Gemisches unter dem Boden vergräbt.

Das schwarze, amorphe Sulfid bildet sich auch durch Reduction von Eisenoxyd oder dessen Salzen in Gegenwart von Sulfaten und faulenden organischen Substanzen und ist die Ursache der schwarzen Färbung des Schlammes von Aborten, Strassen und Canälen, sowie der Excremente nach Gebrauch von Eisenpräparaten.

Eisensesquisulfid, Fe_2S_3, findet sich nicht als Mineral, bildet aber wahrscheinlich einen Bestandtheil des Magnetkieses und Kupferkieses. Man erhält es durch schwaches Glühen von Schwefel und Eisen, sowie bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ferrioxyd, welches nicht über 100° erhitzt werden darf. Das bei Glühhitze dargestellte Sulfid ist eine dichte, gelbe, nicht magnetische Masse, welche das specifische Gewicht 4,4 hat und von verdünnter Salzsäure in Schwefelwasserstoff, Ferrosulfat und Eisendisulfid zersetzt wird, das in der Form des Sesquioxyds zurückbleibt, aber im feuchten Zustande zum zartesten Pulver zerdrückt werden kann (Berzelius).

Der Magnetkies kann als eine Verbindung der beiden vorhergehenden Sulfide angesehen werden; seine Zusammensetzung schwankt

zwischen den Formeln $5\,FeS + Fe_2S_3$ und $6\,FeS + Fe_2S_3$. Er krystallisirt in hexagonalen Tafeln, kommt aber gewöhnlich derb vor, hat eine bronzegelbe bis tombakrothe Farbe, wird vom Magnet angezogen und ist zuweilen selbst magnetisch. Sein specifisches Gewicht ist 4,4 bis 4,7; häufig enthält er bis zu 5,5 Proc. Nickel, wie der in den Vereinigten Staaten vorkommende, welcher zur Gewinnung dieses Metalles benutzt wird.

Eisensesquisulfid bildet mit anderen Sulfiden Verbindungen [1]).

Kaliumferrisulfid, $K_2Fe_2S_4$, erhält man durch Glühen von Eisenfeile mit Schwefel und Kaliumcarbonat und Auslaugen des Rückstandes mit Wasser in purpurfarbenen, glänzenden Krystallnadeln vom specifischen Gewichte 2,863; sie verglimmen beim Erhitzen an der Luft, aber in Wasserstoff verwandeln sie sich ohne Formveränderung in die schwarze Verbindung $K_2Fe_2S_3$.

Natriumferrisulfid, $Na_2Fe_2S_4 + 4\,H_2O$, wird auf ähnliche Weise erhalten und bildet braune, mikroskopische Nadeln.

Silberferrisulfid, $Ag_2Fe_2S_4$, ist ein schwarzbraunes, krystallinisches Pulver, welches durch Einwirkung von Silbernitratlösung auf die Kaliumverbindung entsteht. Von nicht zu verdünnter Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt.

(475) Eisendisulfid, FeS_2, kommt sehr verbreitet als Schwefelkies vor, welches Mineral schon früh bekannt war, aber nicht vom Kupferkies unterschieden wurde; beide wurden mit dem Namen *πυρίτης*, *pyrites* (Feuerstein) bezeichnet. Noch Agricola betrachtete sie als Varietäten eines Minerals; im erklärenden Register zu seinen metallurgischen Schriften heisst es: *Pyrites* Kis; *pyrites argenteo colore*, Wasser- oder weisser Kis; *pyrites aureo colore*, geel Kis oder Kupferkis; *pyrites atramenti sutorii parens*, Atramentstein.

Der Schwefelkies, auch Eisenkies und Pyrit genannt, kommt in allen geologischen Formationen vor und krystallisirt regulär, pyritoëdrisch-hemiëdrisch in Würfeln oder Pyritoëdern, aber auch in anderen Formen und Combinationen des regelmässigen Systems; er findet sich auch häufig in kugelförmigen oder nierenförmigen Massen und tropfsteinähnlichen Gebilden und entsteht oft durch Einwirkung von organischen Stoffen auf Wasser, welches Eisen und Sulfate in Lösung enthält; man findet ihn daher in Torfmooren, im Schlamme von Teichen u. s. w. in krystallinischen Massen, welche oft die äussere Form organischer Substanzen, wie Holz, Wurzeln u. s. w. zeigen.

Im reinen Zustande hat er eine messinggelbe Farbe und das specifische Gewicht 5,185; er ist sehr hart und giebt am Stahl Funken, weshalb er früher als Feuerstein benutzt wurde.

---

[1]) Schneider, Pogg. Ann. 136, 460; Preis, Journ. f. prakt. Chem. 107, 10.



Eisendisulfid ist dimorph und findet sich auch als Strahlkies oder Wasserkies, welcher hellbronzegelbe, rhombische Krystalle bildet, die das specifische Gewicht 4,68 bis 4,85 haben. Er ist ebenfalls ziemlich verbreitet und kommt in verschiedenen Formationen vor, namentlich aber im Thon der Braunkohlenlager.

Eisendisulfid erhält man künstlich, wenn man das Monosulfid mit Schwefel nicht bis zum Glühen erhitzt oder Schwefelwasserstoff über die Oxyde und Chloride des Eisens bei Rothgluth leitet. Wenn man ein inniges Gemenge von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak wenig über die Temperatur, bei welcher der letztere verdampft, und sehr langsam erhitzt, so erhält man das Disulfid in kleinen, messinggelben Octaëdern und Würfeln (Wöhler). Krystallinischer Eisenkies bildet sich auch bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf glühendes Eisenoxyd (Schlagdenhauffen).

Eisendisulfid ist nicht magnetisch und wird von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen, dagegen von Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel gelöst.

Eisen und Stickstoff.

(476) Eisennitrid, Fe_2N. Berthollet beobachtete, dass Ammoniak, über glühenden Eisendraht geleitet, in seine Elemente zerfällt und das Eisen dabei sehr spröde wird. Dieses beruht darauf, dass sich bei niedriger Temperatur Eisennitrid bildet, welches bei höherer wieder zersetzt wird. Um dasselbe darzustellen, erhitzt man Ferrochlorid oder Ferrichlorid nicht bis zur Rothgluth in einem trockenen Ammoniakstrome. Man erhält so eine silberweisse, spröde Masse vom specifischen Gewicht 5,0, deren Pulver, in eine Gasflamme gestreut, mit lebhaftem Funkensprühen verbrennt. Erhitzt man es in Wasserstoff, so bleibt reines Eisen zurück, welches das specifische Gewicht 6,03 hat und so weich ist, dass man es mit dem Messer schneiden kann[1]).

Mit Chlorwasserstoff zersetzt sich Eisennitrid entsprechend der Gleichung:

$$Fe_2N + 5\,HCl = 2\,FeCl_2 + NH_4Cl + N.$$

Eisennitrid wird auch gebildet beim Erhitzen von Eisenamalgam oder Ferrochlorür in Ammoniakgas; es resultirt ein graues Pulver. Nach G. Fowler[2]) verhält sich Eisennitrid wie ein Derivat des Ammoniaks, welches vermuthlich die Constitution

$$\begin{matrix} Fe \diagdown & & & & \diagup Fe \\ | & N & - & N & | \\ Fe \diagup & & & & \diagdown Fe \end{matrix}$$

besitzt.

Eisennitrid ist magnetisch, rostet sehr leicht an der Luft, löst

[1]) Stahlschmidt, Pogg. Ann. 125, 37. — [2]) Chem. News 68, 152.



sich in Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd und in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Wasserstoff, Stickstoff, Ferrosulfat und Ammoniumsulfat. Wasserdampf verwandelt es bei Glühhitze in Ammoniak und schwarzes, magnetisches Oxyd.

Ein anderes Eisennitrid von der Zusammensetzung Fe_5N_2 findet sich als metallisch glänzender Ueberzug auf der Lava des Aetna. Künstlich erhält man dasselbe, wenn man Lava in einem Salzsäurestrome erhitzt und dann unter Ueberleiten von Ammoniak heftig glüht. Es bildet sich auch, doch schwieriger, wenn man Lava in einem Strome von Salmiakdampf stark erhitzt [1]).

Eisennitrosothiocarbonat, $Fe_4CS_3(NO)_6 + 3H_3O$, entsteht, wenn man Natriumnitrit und Natriumthiocarbonat zu einer Eisenvitriollösung setzt [2]). Die so erhaltenen Krystalle bilden, aus Aether umkrystallisirt, schwarze Prismen, welche in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind und von kalten verdünnten Säuren und Alkalien nicht zersetzt werden. Beim Kochen mit Aetzlauge entweicht Ammoniak und Ferrihydroxyd scheidet sich ab. Kaliumcyanid verwandelt es in Kaliumnitroprussid.

Eisennitrososulfide. Diese Verbindungen, welche Roussin [3]) entdeckt hat, entstehen bei gleichzeitiger Einwirkung der Nitrite und Sulfide der Alkalimetalle auf Eisensalze, gerade wie Nitroprusside sich bilden, wenn man Nitrite und Cyanide auf Eisensalze einwirken lässt. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist nicht mit Sicherheit festgestellt, da sie von verschiedenen Chemikern [4]) mit sehr abweichenden Resultaten analysirt wurden.

Der Ausgangspunkt derselben ist die Verbindung $Fe_3S_5H_2(NO)_4$ (Roussin), $Fe_3S_3(NO)_4 + 2H_2O$ (Proczinsky), $Fe_6S_4(NO)_{10} + 4H_2O$ (Rosenberg), welche man durch allmäligen Zusatz einer Eisensalzlösung zu einer Lösung von Kaliumnitrit und Ammoniumsulfid erhält; man kocht dann einige Minuten und filtrirt; beim Erkalten scheidet sich das Salz in schwarzen, metallglänzenden, schiefen Nadeln ab, die sich in 112 Thln. kalten und 2 Thln. kochenden Wassers lösen. Wie aber Pavel gezeigt hat, enthält das Salz stets Kalium und hat die Formel $Fe_4S_3(NO)_7K + H_2O$ [5]). Man gewinnt es am besten mittelst Kaliumsulfid und Natriumnitrit. Bei Anwendung anderer löslicher Sulfide entstehen deren entsprechende Salze [6]). Die Lösung des Kalium-

---

[1]) Silvestri, Pogg. Ann. 157, 165. — [2]) Löw, Pharm. Vierteljahrsschr. 14, 375. — [3]) Ann. Chim. Phys. [3] 52, 285. — [4]) Proczinsky, Ann. Chem. Pharm. 125, 302; Rosenberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 312. — [5]) Vgl. Studien über das Roussin'sche Salz von Marcklewski und Sachs (Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 175). Verfasser bezeichnen die von Roussin, Proczinsky und Rosenberg dargestellten Verbindungen nicht als einheitlich. Auf Grund einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult im Beckmann'schen Siedeapparate gelangen dieselben zu der Formel $Fe_4(NO)_7S_3K$. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2600.

salzes ist intensiv dunkelbraun und schmeckt styptisch. Alkalien und lösliche Sulfide, sowie viele Salze scheiden die Verbindung unverändert aus der Lösung ab; beim Kochen mit Kalilauge fällt Eisenoxyd aus, und es bildet sich Kaliumeisennitrososulfid, $Fe_2S_2(NO)_4K_2 + 2H_2O$, welches schwarze, trikline, leicht lösliche Krystalle bildet. Kaliumcyanid verwandelt die Nitrosulfide in Nitroprusside.

Eisen und Phosphor.

(477) Im Jahre 1780 erhielt J. C. F. Meyer in Stettin aus Gusseisen einen weissen, erdartigen Körper, welchen er als die Ursache der Kaltbrüchigkeit des aus Sumpferz geschmolzenen Eisens ansah und auch aus dem letzteren und dem Erz selbst darstellte. Er fand, dass man ihn zu einem Korn von metallischem Aussehen zusammenschmelzen könne, welches er für ein neues Metall hielt und *Hydrosiderum* oder Wassereisen nannte. Im nächsten Jahre untersuchte Bergmann denselben Gegenstand; er fand, dass der Rückstand, welchen man beim Auflösen von kaltbrüchigem Eisen in Schwefelsäure erhält, sich mit einem Flussmittel unter Kohle zu einem metallischen Korn zusammenschmelzen lässt, welches er ebenfalls als ein neues Metall betrachtete, dem er den Namen *Siderum* beilegte. Aber schon 1784 berichtigte Meyer seine früheren Angaben dahin, dass das Wassereisen eine Verbindung von Eisen und Phosphorsäure sei, und bald darauf wurde erkannt, dass der durch Schmelzen mit Kohle daraus erhaltene Körper Phosphoreisen ist.

Man erhält diese Verbindung, welche die Zusammensetzung Fe_2P hat, durch Glühen von Ferro- oder Ferriphosphat und Kienruss unter einer Kochsalzdecke als graues, metallisches, nicht magnetisches Pulver, welches, an der Luft geglüht, in das basische Phosphat $Fe_4P_2O_{11}$ übergeht. Setzt man zu einem erwärmten Gemenge von Kalilauge und Phosphor Eisenvitriollösung, so entsteht das Phosphid Fe_3P_2 als schwarzes, magnetisches Pulver, das sich schon unter 100^0 entzündet (Schenk). Reducirt man Ferriphosphat im Wasserstoffstrome bei Weissgluth, so erhält man die Verbindung Fe_4P_3 als metallglänzende, nicht magnetische Masse, und erhitzt man Eisenkies oder Eisenpulver in einem Strome von Phosphorwasserstoff, so bildet sich ein graues, nicht magnetisches Pulver von Fe_3P_4, während das Monosulfid, in Phosphorwasserstoff geglüht oder Eisen in Phosphordampf erhitzt, die Verbindung FeP als dunkelgraues Pulver liefert.

Die verschiedenen Eisenphosphide sind luftbeständig und lösen sich in heisser Salzsäure unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure. Sie schmelzen mit Eisen in allen Verhältnissen zusammen und wahrscheinlich sind einige der obigen, sowie andere, welche beschrieben worden sind, solche Gemische [1]).

[1]) Freese, Pogg. Ann. 132, 225.



Eisen und Arsen.

(478) Glüht man Eisen mit überschüssigem Arsen bei Luftabschluss, so erhält man eine nicht geschmolzene, weisse und sehr spröde Masse von FeAs. Arsenikalkies oder Arseneisen, $FeAs_2$, kommt in silberweissen bis stahlgrauen, rhombischen Prismen als Mineral vor. Noch häufiger findet sich der Arsenkies oder Arsenopyrit, FeAsS, auch Mispickel genannt, in kurzen, rhombischen, silberweissen oder metallisch grauen Säulen. Derselbe enthält manchmal einen Theil des Eisens durch Kobalt ersetzt und ist ein Hauptmaterial zur Gewinnung von Arsenverbindungen.

Erkennung und Bestimmung des Eisens.

(479) Ferrosalze absorbiren, wie schon erwähnt, begierig Sauerstoff, und ihre Lösungen enthalten daher gewöhnlich kleinere oder grössere Mengen von Ferrisalzen, weshalb sie mit gelbem Blutlaugensalz einen bläulichweissen bis hellblauen Niederschlag geben, welcher sich beim Schütteln mit Luft rasch dunkelblau färbt. Rothes Blutlaugensalz giebt augenblicklich eine dunkelblaue Fällung, während Ferrisalze davon dunkelbraun gefärbt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Durch diese Reactionen kann man leicht erkennen, ob ein Ferrosalz oder ein Ferrisalz, sowie ob beide zusammen in einer Lösung enthalten sind.

Ferrosalze geben mit den Alkalien einen weissen oder gewöhnlich grünlichen Niederschlag, welcher sich an der Luft rasch dunkelgrün und dann braun färbt; Ferrisalze geben sogleich eine braune Fällung; letztere erkennt man auch leicht an der blutrothen Färbung, welche sie mit löslichen Thiocyanaten geben.

Eine Perle von Phosphorsalz oder Borax wird, mit Ferroverbindungen zusammengeschmolzen, dunkelgrün gefärbt; die Farbe geht in der Oxydationsflamme sehr leicht in Gelb bis Rothbraun über; beim Erkalten blasst sie ab und verschwindet, wenn nur wenig Eisenoxyd vorhanden ist. Eisen lässt sich auf trockenem Wege auch leicht durch Bunsen's Methode nachweisen; man erhitzt die Verbindung an dem Ende eines Kohlenstäbchens in der Reductionszone der nichtleuchtenden Gasflamme, zerdrückt es dann in einem Achatmörser mit etwas Wasser zu Pulver und fährt dann mit einer magnetischen Federmesserklinge darin herum. Das fein vertheilte Eisen, welches sich anhängt, reibt man mit einem Stückchen Filtrirpapier ab, löst in einigen Tropfen Königswasser und prüft mit Kaliumferrocyanid, was nöthig ist, da Nickel und Kobalt ebenfalls magnetische Metalle sind. Die Kohlenstäbchen, welche man für diese Reactionen anwendet, erhält man, indem man Streichhölzchen mit geschmolzenem, krystallisirten Natriumcarbonat bestreicht und dann glüht.

Eisenverbindungen färben die Gasflamme nicht; Ferrichlorid giebt ein charakteristisches Funkenspectrum, das aus drei Gruppen von Linien besteht, mit folgenden Wellenlängen:

$$\alpha \begin{cases} 5326 \\ 5267 \\ 5231 \end{cases} \quad \beta \begin{cases} 4959 \\ 4932 \end{cases} \quad \gamma \begin{cases} 4406 \\ 4383 \end{cases}$$

Bei Spuren des Chlorids ist nur die letzte Gruppe sichtbar.

Das Funkenspectrum des Metalles enthält mehrere Hundert helle Linien, von denen jede einer dunkeln Sonnenlinie entspricht. Die wichtigsten und hellsten sind (Lecoq de Boisbaudran):

Im Indigo, sehr glänzend		4414,7 4404,2 4382,8
Fraunhofer's	G	5307,2
„	E	5269,5 5268,5
„	b_3	5168,3
„	b_4	5166,7

Unter Mangan ist schon erwähnt worden, dass man es in der qualitativen Analyse zusammen mit Eisen erhält, wenn letzteres vorhanden ist; ihre Trennung ist dort schon beschrieben. Der Niederschlag von Eisenhydroxyd kann Uranoxyd enthalten, das man leicht durch Digeriren mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak entfernt. Der gewaschene Rückstand wird dann in Salzsäure gelöst und weiter auf Eisen geprüft.

(480) In der quantitativen Analyse bestimmt man das Eisen entweder gravimetrisch oder volumetrisch. Im ersteren Falle muss es als Ferrisalz vorhanden sein; Ferrosalze werden daher erst mit Salpetersäure oxydirt; man fällt dann mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt das so erhaltene Sesquioxyd [1]). Enthält die Lösung Weinsäure, Zucker oder verschiedene andere organische Verbindungen, so erzeugt Ammoniak keine Fällung, sind dagegen Phosphorsäure oder Borsäure vorhanden, so werden die Ferrisalze dieser Säuren niedergeschlagen. In diesen Fällen wird das Eisen als Sulfid abgeschieden, welches man in Salpetersäure löst und dann mit Ammoniak fällt und wäscht. Sind andere durch Ammoniak und Ammoniumsulfid fällbare Metalle vorhanden, so kann man diese in den meisten Fällen dadurch trennen, dass man die neutrale Lösung mit essigsaurem Natron versetzt und kocht, wodurch basisches Ferriacetat niedergeschlagen wird, das siedend heiss filtrirt, mit kochendem

[1]) Ueber die elektrolytische Bestimmung des Eisens vgl. A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 148.

Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Der Niederschlag kann Thonerde enthalten, welche man durch Kalilauge entfernt. Von Mangan trennt man Eisen durch Fällen als basisches Acetat, Carbonat oder Sulfat; der Niederschlag wird erst mit Wasser und dann mit Ammoniak gewaschen, wodurch er in Ferrihydroxyd übergeht.

Soll Eisen volumetrisch bestimmt werden, so muss es in der Lösung als Ferrosalz vorhanden sein. Nach dem Verfahren von Marguerite setzt man der, freie Schwefelsäure enthaltenden, Lösung eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat zu, bis eine bleibende röthliche Färbung eintritt, und berechnet dann die Menge des Eisens nach folgender Gleichung:

$$10\,FeSO_4 + 9\,H_2SO_4 + 2\,KMnO_4 \\ = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,MnSO_4 + 2\,KHSO_4 + 8\,H_2O.$$

Um den Gehalt der Permanganatlösung festzustellen, benutzt man am besten das reine Ammoniumferrosulfat, $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$, von dem 7 Thle. genau 1 Thl. Eisen enthalten.

Penny's Verfahren gründet sich darauf, dass eine freie Säure enthaltende Ferrolösung von Kaliumdichromat zu einem Ferrisalz oxydirt wird:

$$6\,FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,KCl + Cr_2Cl_6 \\ + 7\,H_2O.$$

Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass ein Tropfen der Lösung, mit einem Tropfen einer Lösung von rothem Blutlaugensalz auf einer Porcellanplatte zusammengebracht, keine blaue Fällung mehr giebt.

Diese volumetrischen Methoden werden täglich auf Eisenwerken zur Prüfung der Erze und Analyse der verschiedenen Eisensorten ausgeführt. Da die meisten Eisenerze Ferriverbindungen enthalten, so führt man ihre saure Lösung in ein Ferrosalz über, indem man sie in einem Kohlendioxydstrome mit reinem Zink erwärmt. Auch im Laboratorium bedient man sich mit Vorliebe der volumetrischen Bestimmung, da sie nicht nur schnell und sicher ausgeführt werden kann, sondern auch gestattet, die Menge von Ferroverbindungen neben Ferrisalzen zu ermitteln; denn man hat nur nöthig, erst die ursprüngliche und dann die mit Zink reducirte Lösung auf obige Weise zu titriren. Ferner erlaubt sie die lästige Trennung von Thonerde und Eisenoxyd zu umgehen, indem man beide zusammen wiegt, dann in Lösung bringt und in dieser, nach der Reduction, das Eisen durch eine der obigen Methoden bestimmt [1]).

Das Atomgewicht des Eisens ist von verschiedenen Chemikern mit gut übereinstimmenden Resultaten bestimmt worden. Svanberg und Norlin erhielten durch Oxydation von reinem Eisen mit Sal-

[1]) Ueber die elektrolytische Trennung des Eisens von Aluminium vergl. A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 210.

petersäure als Mittel von sieben Versuchen die Zahl 55,83 und in sieben anderen durch Reduction des Oxyds in Wasserstoff 55,95. Berzelius fand als Mittel von zwei Versuchen durch Oxydation des Metalles mit Salpetersäure 55,91 und Erdmann und Marchand bei der Reduction des Oxyds in Wasserstoff bei acht Versuchen 55,89. Maumené löste reinen Eisendraht in Salpetersäure und fällte mit Ammoniak; das Mittel von sechs Versuchen gab als Atomgewicht 55,96, während Dumas bei der Analyse des Ferrichlorids 56,06 und bei der des Ferrochlorids 55,96 fand.

Kobalt.

Co = 59,367.

(481) Das Wort Kobolt oder Kobalt kommt schon bei Basilius Valentinus vor und findet sich auch bei Paracelsus und Agricola und zwar in zwei Bedeutungen; man verstand darunter sowohl eine Art von Berggeist als auch gewisse Mineralien; aber die letzteren sind zu undeutlich beschrieben, als dass mit Bestimmtheit behauptet werden könnte, welche darunter verstanden wurden. Wie es scheint, wurden als Kobalt solche bezeichnet, welche trotz ihres erzähnlichen Aussehens beim Schmelzen kein Metall lieferten, und das Wort bedeutete daher wohl wie Blende ein täuschendes Erz. Später wurde der Name auf die Mineralien übertragen, welche Glas blau färben und welche man noch jetzt zur Darstellung von Smalte verwendet. Brandt behauptete zuerst 1735, dass die blaufärbende Wirkung derselben von der Anwesenheit eines eigenthümlichen Metalles herrühre, das er Kobaltkönig nannte, und 1745 zeigte er, dass die Färbung der Smalte nicht, wie behauptet wurde, auf der Wirkung von Arsenik und Eisen beruhe, welche gewöhnlich in den Kobalterzen enthalten sind, da solche auch frei von Arsenik vorkommen; er giebt dabei an, das neue Metall sei äusserst strengflüssig und magnetisch. Diese Beobachtungen wurden 1780 von Bergman bestätigt und die Verbindungen des Kobalts von verschiedenen Chemikern weiter untersucht.

Kobalt kommt nicht im freien Zustande in der Natur vor, und seine Erze sind nicht sehr verbreitet; es findet sich als Kobaltkies, Co_3S_4, Tesseralkies, $CoAs_3$, Speiskobalt, $(CoNiFe)As_2$, Kobaltglanz, $(CoFe)(AsS)_2$, Erdkobalt oder Kobaltmanganerz, $(CoMn)O, 2MnO_2 + 4H_2O$, Kobaltblüthe, $Co(AsO_4)_2 + 8H_2O$, u. s. w. Kobalt ist auch stets im Meteoreisen enthalten und in der Sonnensphäre nachgewiesen worden.

Zur Darstellung von Kobaltverbindungen verwendet man gewöhnlich Speiskobalt oder andere arsenhaltige Erze, welche beim Rösten an der Luft ein unreines Kobaltarseniat liefern, das im Handel unter dem Namen Zaffer vorkommt und das, wie unten angegeben ist, weiter verarbeitet werden kann. Gewöhnlich aber enthalten die Kobalterze

grössere Mengen von Eisen, sowie andere Metalle, weshalb man sie erst einer Schmelzoperation unterwirft, durch welche der grösste Theil des Eisens beseitigt wird, ähnlich wie bei der Kupferarbeit. Das geröstete Erz wird mit Zuschlag von Kalkspath oder Sand geschmolzen, wobei sich Eisenschlacke und die Speise oder der Stein bildet, den man dann wieder röstet.

Das Röstgut wird in starker Salzsäure gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalklösung und etwas Kalkmilch das noch vorhandene Eisenarseniat gefällt. Die klar abgezogene Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Kupfer, Wismuth u. s. w. niederzuschlagen, und dann fällt man aus der geklärten Lösung Kobaltoxyd durch Chlorkalk. Das so erhaltene Oxyd wird gewaschen und geglüht und ist Handelsproduct, welches zum Färben von Glas und Porcellan vielfach verwendet wird und auch zur Darstellung von Kobaltchlorid und Kobaltnitrat dient. Dasselbe enthält gewöhnlich Eisen, Nickel, Mangan und andere Beimischungen; löst man in Salzsäure auf und kocht die Lösung mit Natriumacetat, so fällt alles Eisen aus; aus dem Filtrate kann man dann durch Schwefelwasserstoff Nickel und Kobalt fällen, während alles Mangan in Lösung bleibt. Die ausgeschiedenen Sulfide werden dann in Königswasser gelöst und das Kobalt als Kaliumkobaltinitrit gefällt, das man durch Kochen mit Natronlauge in das Oxyd überführt.

Zur Darstellung des Metalles erhitzt man entweder das Oxyd oder das Chlorid in einem trockenen Wasserstoffstrome, wodurch man es als ein graues Pulver erhält, oder glüht das Oxalat heftig unter einer Decke von Glaspulver und gewinnt so das Metall als eine zusammengesinterte Masse, welche, wie auch das Pulver, in einem doppelten Kalktiegel oder in einem Magnesiatiegel, welcher in einem Graphittiegel steht, im heftigsten Gebläsefeuer zu einem Regulus zusammengeschmolzen werden kann.

Chemisch reines Kobalt erhält man durch Reduction einer Kobaltlösung mittelst des galvanischen Stromes. Hierzu kann man entweder die Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes [1]) oder die mit Ammoniumsulfat und Ammoniak im Ueberschuss versetzte Lösung von Kobaltsulfat anwenden. Für letztere Ausscheidung wendet man einen Strom von 0,1 bis 0,2 Ampère und 6 Volt Spannung an. Das nach letzterem Verfahren erhaltene Kobalt enthält kleine Mengen von Oxyd, welches durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt werden kann (Clemens Winkler, Zeitg. f. anorgan. Chemie 8).

Kobalt hat die Farbe des polirten Eisens, ist härter als dieses, schmilzt aber etwas leichter und ist hämmerbar und zähe. Es ist magnetisch, hat das specif. Gew. 8,5 bis 8,7, nimmt im pulverförmigen Zustande leicht Sauerstoff aus der Luft auf, manchmal unter Ent-

---

[1]) A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 152.

zündung; das compacte Metall ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, oxydirt sich langsam beim Glühen und verbrennt bei heftiger Hitze mit rothem Feuer. Es löst sich leicht in Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure und zersetzt in der Glühhitze Wasserdampf.

Eine technische Verwendung hat das Kobaltmetall nicht, obschon es in der Voraussetzung häufigen Vorkommens zu ähnlichen Zwecken verwendet werden könnte, wie das ihm nahe verwandte Nickel.

Man stellt, ebenso wie beim letztgenannten Metall, galvanische Ueberzüge aus Kobalt dar, die einen starken Glanz erhalten können. Man hat die Elektrolyse auch auf Verarbeitung von Kobalterzen versuchsweise übertragen, ohne Erfolg zu erhalten und behielt grossentheils den nassen Weg bei.

Oxyde des Kobalts.

(482) Kobaltmonoxyd, CoO. Diese Verbindung, welche auch Kobaltoxydul genannt wird, erhält man entweder durch Reduction des nächsten Oxyds, indem man es nicht über den Siedepunkt des Quecksilbers im Wasserstoffstrome erhitzt (Winkelblech) oder es in einem Strome von Kohlendioxyd glüht, bis sein Gewicht constant geworden ist (Russell)[1]. Es ist ein hellbraunes Pulver, welches luftbeständig ist, aber beim Erhitzen rasch in ein höheres schwarzes Oxyd übergeht. In concentrirter Natronlauge löst es sich mit tiefblauer Farbe und wird auf Zusatz von Wasser als Hydroxyd gefällt[2].

Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$, erhält man durch Fällen eines Kobaltosalzes mit concentrirter Kalilauge bei Luftabschluss, wobei sich erst ein blaues basisches Salz ausscheidet, welches, besonders schnell beim Kochen, durch Violett und Rosenroth in das Hydroxyd übergeht. An der Luft absorbirt es Sauerstoff und färbt sich braun.

Kobaltokobaltioxyd oder Kobaltoxydoxydul, Co_3O_4. Diese dem magnetischen Eisenoxyd entsprechende Verbindung entsteht, wenn man Kobaltnitrat oder eines der anderen Oxyde an der Luft glüht, wobei man sie als schwarzes Pulver erhält, welches das specifische Gewicht von etwa 6 hat. Wird ein trockenes Gemisch von Salmiak und Kobaltoxalat oder Kobaltchlorid an der Luft oder in Sauerstoff zum Glühen erhitzt, so erhält man die Verbindung in harten, metallisch glänzenden, mikroskopischen Octaëdern, welche nicht magnetisch sind. Sein Hydroxyd entsteht durch Oxydation des feuchten Kobalthydroxyds an der Luft.

Wenn man dieses Oxyd, sowie das Monoxyd, oder dessen Carbonat mit Aetzkali an der Luft zusammenschmilzt und die Schmelze kurze

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 16, 31. — [2]) Zimmermann, Ann. Chem. Pharm. 232, 239.



Zeit bei der Verdampfungstemperatur des letzteren hält, so bilden sich dünne, sechsseitige, graphitartige Tafeln, welche in Wasser unlöslich sind und von Salzsäure unter Chlorentbindung und von Salpetersäure unter Entbindung von Sauerstoff zersetzt werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche kobaltsaures Kali genannt wird, ist noch nicht sicher festgestellt, sie nähert sich aber der Formel $Co_9O_{16}K_2 + 3H_2O$ [1]).

Kobaltioxyd oder Kobaltsesquioxyd, Co_2O_3, entsteht beim gelinden Glühen von Kobaltnitrat und bildet ein dunkelbraunes Pulver.

Kobaltihydroxyd, $Co_2(OH)_6$, erhält man durch Fällen eines Kobaltsalzes mit einer alkalischen Hypochloritlösung als braunschwarzen Niederschlag, der sich in Salzsäure unter Chlorentwickelung und in Oxysäuren unter Freiwerden von Sauerstoff löst. Das Sesquioxyd und sein Hydroxyd verhalten sich daher wie Peroxyde; doch haben sie auch sehr schwach basische Eigenschaften, indem sie sich bei guter Abkühlung in verdünnten Säuren mit braungelber Farbe lösen; am beständigsten ist die intensiv gefärbte essigsaure Lösung, welche erst beim Erhitzen zersetzt wird, und aus welcher Alkalien Kobaltihydroxyd fällen.

Kobaltdioxyd, CoO_2, ist bislang in reinem Zustande noch nicht isolirt worden.

Kobaltosalze.

(483) Dieselben entsprechen dem Monoxyd und haben im wasserfreien Zustande eine violette oder blaue, im wasserhaltigen aber eine rosa bis pfirsichblüthrothe Farbe. Schreibt man mit einer verdünnten Lösung des Chlorids auf Papier, so sind nach dem Trocknen die Schriftzüge unsichtbar, erwärmt man aber vor dem Feuer, so erscheinen sie intensiv blau gefärbt, verschwinden aber wieder allmälig durch Anziehung von Feuchtigkeit. Wegen dieser Eigenschaften sind lösliche Kobaltsalze schon lange als sogenannte sympathetische Tinten benutzt worden, worunter man jede Flüssigkeit versteht, mit welcher man unsichtbare Schriftzüge ziehen kann, welche dann durch irgend einen Kunstgriff sichtbar gemacht werden. Das erste Kunststück dieser Art beruht auf der Schwärzung von Schriftzügen, die mit einer Lösung von Bleiacetat gemacht sind, durch eine Aufkochung von Auripigment in Kalkmilch. Diese beiden Flüssigkeiten, welche man zuerst *aquae magneticae e longinquo agentes* nannte, wurden 1681 von Lemery in der neuen Ausgabe seines „Cours de chymie" als *encres appellées sympathiques* beschrieben. Bald darauf wurden auch andere sympathetische Tinten bekannt, derjenigen, welche beim Erhitzen blau wird, geschieht zuerst Erwähnung in der schon erwähnten,

---

[1]) Schwarzenberg, Ann. Chem. Pharm. 97, 211; Pebal, ibid. 100, 262; Mayer, ibid. 101, 266.



1705 erschienenen Schrift: „Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur“, worin beschrieben wird, wie man solche aus (kobalthaltigen) Wismutherzen bereiten könne. Diese Angabe fand aber wenig Beachtung, bis Hellot 1737 in den Pariser Memoiren eine Kobaltlösung als neue sympathetische Tinte beschrieb. Zu dieser Untersuchung wurde er dadurch veranlasst, dass im Jahre vorher ein Künstler aus Stolberg in Paris ein Salz zeigte, welches in der Kälte roth war, beim Erhitzen aber blau wurde und aus einem Erze von Schneeberg, das zur Bereitung von Smalte diente, erhalten wurde. Hellot fand, dass man ein solches Salz aus wismuthhaltigen Kobalterzen erhalten kann, und nahm an, dass der Theil des Erzes, welcher die blaue Farbe beim Erhitzen der Tinte hervorruft, wohl auch der Smalte ihre Farbe ertheile. Bis 1744 glaubte man, dass Wismuth zur Entstehung der Farbe nöthig sei; dann zeigte aber J. A. Gesner, dass nur Kobalt diese Tinte giebt.

Von der Eigenschaft der Kobaltosalze, durch Wasserabgabe ihre Farbe von Rosenroth in Blau zu verwandeln, hat man neuerdings Anwendung für eine Spielerei, die sogenannten Wetterblumen, gemacht, welche aus mit einem Kobaltsalze getränktem weissen Zeuge gefertigt sind und je nach der Trockenheit und Temperatur der Luft ihre Farbe von Rosa bis Lila und selbst Blau ändern. Die löslichen, normalen Kobaltosalze reagiren schwach sauer und schmecken zusammenziehend.

(484) Kobaltchlorid, $CoCl_2$. Erwärmtes Kobaltpulver verbrennt im Chlorgas zu blauen Krystallschuppen des wasserfreien Chlorids, welches sich im Chlorstrome sublimiren lässt. Es löst sich in Weingeist mit blauer Farbe, welche durch Wasserzusatz in Violett und dann in Rosa übergeht. In wässeriger Lösung erhält man das Chlorid durch Auflösen des Carbonats oder eines der Oxyde in Salzsäure; aus der concentrirten warmen Lösung scheiden sich beim Erkalten kurze, monokline, dunkelrothe Prismen von $CoCl_2 + 6H_2O$ ab, welche das specif. Gew. 1,84 haben und beim längeren Erwärmen auf 50° oder Liegen über Schwefelsäure in ein krystallinisches, rosenrothes Pulver von $CoCl_2 + 2H_2O$ übergehen, das an der Luft wieder Wasser aufnimmt. Beim Erhitzen auf 100° färbt es sich dunkelviolett, indem sich die Verbindung $CoCl_2 + H_2O$ bildet, welche man in seideglänzenden Nadeln erhält, wenn man eine alkoholische Lösung des gewässerten Chlorids bei 95° verdampft. Erhitzt man auf 110 bis 120°, so entsteht das blaue wasserfreie Chlorid, wobei aber zugleich etwas Salzsäure entweicht. Erhitzt man eine concentrirte, wässerige Lösung des Chlorids auf 40°, so wird sie dunkelviolett und beim stärkeren Erhitzen blau. Dieselben Farbenveränderungen treten auf Zusatz wasserentziehender Mittel, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, ein[1].

---

[1]) Potilitzin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 276.



Kobaltbromid, $CoBr_2$. Erhitzt man das Metall mit Bromdampf bei dunkler Rothgluth, so entsteht eine grüne, geschmolzene Masse, welche an der Luft Wasser anzieht und zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zerfliesst. Dieselbe Lösung erhält man beim Zusammenbringen von Kobalt mit Brom und Wasser; lässt man sie unter einer Glasglocke über Schwefelsäure stehen, so krystallisiren dunkelrothe Prismen von $CoBr_2 + 6 H_2O$, welche bei 100° sich in eine purpurblaue Masse von $CoBr_2 + 2 H_2O$ verwandeln, die, auf 130° erhitzt, das wasserfreie Bromid als amorphe, grüne Masse zurücklässt (Rammelsberg, Hartley).

Kobaltjodid, CoJ_2, entsteht unter lebhafter Reaction, wenn man fein vertheiltes Kobalt mit Wasser und Jod gelinde erwärmt (Erdmann); dampft man die Lösung ein, bis sich Salz auszuscheiden anfängt und lässt dann über Schwefelsäure stehen, so bilden sich grüne Krystalle von $CoJ_2 + 2 H_2O$, welche an der Luft zu einer rothen Flüssigkeit zerfliessen; wird dieselbe auf 100° erhitzt, bis sie sich grün färbt, so scheiden sich dunkelrothe Prismen von $CoJ_2 + 6 H_2O$ ab. Bei 130° verlieren diese Krystalle ihr Wasser, und es bleibt eine graphitähnliche Masse von wasserfreiem Jodid zurück (Hartley).

Kobaltfluorid, CoF_2, erhält man durch Auflösen des Oxyds oder Carbonats in Flusssäure; beim Eindampfen bilden sich rosenrothe Krystalle von $CoF_2 + 2 H_2O$, welche von kochendem Wasser unter Bildung eines hellrothen, unlöslichen Oxyfluorids zerlegt werden.

Kobaltsulfat, $CoSO_4 + 7 H_2O$, kommt als Kobaltvitriol oder Biberit in krystallinischen Krusten vor. Man gewinnt es durch Auflösen des Carbonats oder der Oxyde in verdünnter Schwefelsäure; es krystallisirt in luftbeständigen, carmoisinrothen Krystallen von der Form des Eisenvitriols, hat das specif. Gew. 1,924 (Schiff), schmeckt schwach stechend und metallisch und ist leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich. 100 Thle. Wasser lösen nach Tobler:

bei	10°	20°	29°	50°	70°
$CoSO_4$ . . .	30,5	36,4	40	55,2	65,7.

Lässt man seine Lösung bei 40 bis 50° krystallisiren, so bilden sich monokline Krystalle von $CoSO_4 + 6 H_2O$, welche Verbindung mit dem entsprechenden Zinksalze isomorph ist. Giesst man eine concentrirte Lösung von Kobaltsulfat allmälig in Schwefelsäure, so scheidet sich ein pfirsichblüthrothes Pulver von $CoSO_4 + 4 H_2O$ aus. Beim Erhitzen verlieren die Hydrate ihr Wasser ohne zu schmelzen, und werden undurchsichtig und rosenroth, aber nicht blau (Proust).

Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2 + 6 H_2O$, bildet gewöhnlich verworrene Krystallmassen und krystallisirt beim langsamen Verdampfen in flachen, monoklinen Prismen, die das specif. Gew. 1,83 haben und in trockener Luft haltbar sind. Es schmilzt schon unter 100°; beim wei-

teren Erhitzen wird die violette Flüssigkeit dick und grün, giebt dann unter lebhaftem Aufwallen rothe Dämpfe aus und hinterlässt schwarzes Oxyd.

Phosphate und Arsenate des Kobalts. Die normalen und einfach sauren Salze der verschiedenen Phosphorsäuremodificationen sind rosenrothe bis blauviolette, in Wasser unlösliche Verbindungen; das zweifach saure Orthophosphat ist in Wasser leicht löslich und bildet eine gummiartige Masse. Die Arsenate sind ähnliche Körper; das normale Arsenat, $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, kommt als Kobaltblüthe oder Erythrit mit anderen Kobalterzen vor und tritt entweder in violetten, monoklinen, mit Vivianit isomorphen Nadeln oder in erdigen Massen auf. Zaffer (*chaux metallique*) ist ein unreines, basisches Arsenat, das man durch Rösten von eisenfreiem Kobaltglanz oder durch Auflösen von Kobaltglanz in Salpetersäure und Fällen mit Soda darstellt. Dasselbe wird in der Porcellanmalerei benutzt.

(485) Silicate des Kobalts kommen nicht in der Natur vor; dagegen bereiteten schon, wie erwähnt, die Aegypter durch Kobalt blau gefärbte Gläser; aber eine bewusste Anwendung der Kobalterze zum Glasfärben scheint erst vom 16. Jahrhundert her zu datiren; Christoph Schürer im Erzgebirge soll zuerst blaues Kobaltglas dargestellt haben, das von Töpfern zum Bemalen ihrer Waare benutzt wurde. Das erste Blaufarbenwerk, auf dem Kobaltglas zu Smalte vermahlen wurde, gründete Sebastian Preussler 1571 zwischen Platten und Eybenstock.

Das Wort Smalte kommt von *smaltum* her, mit welchem Worte Schriftsteller des Mittelalters Schmelzglas ins Lateinische übersetzten.

Smalte ist ein durch Kobaltoxyd intensiv blau gefärbtes Kaliglas, welches bis zur Mitte unseres Jahrhunderts als Anstrichfarbe, zum Bläuen von Wäsche, Papier u. s. w. so allgemein im Gebrauch war, dass, wie Kunkel sagt, sie „seiner Churfürstl. Durchlaucht zu Sachsen nicht wenig einträgt“. Die Entdeckung des künstlichen Ultramarins und seine sich rasch entwickelnde Industrie schuf der Smaltefabrikation bald eine gefährliche Concurrenz, so dass verschiedene Blaufarbenwerke wieder eingingen.

Zur Bereitung von Smalte benutzt man arsen- und schwefelhaltige Kobalterze, wie Speiskobalt, Glanzkobalt u. s. w., welche erst vorsichtig geröstet werden, so dass sich hauptsächlich Kobalt oxydirt, während Nickel, Eisen, Kupfer, Wismuth u. s. w. so weit als möglich vererzt bleiben und sich dann beim Schmelzen des Glases als Speise ausscheiden. Das geröstete Erz wird mit Quarzsand und Potasche zusammengeschmolzen, wozu man sich Häfen bedient, welche unten ein verschliessbares Stichloch, das Speiseloch, haben, um daraus nach Beendigung des Schmelzens die Speise abziehen zu können. Da aber um das in den Erzen vorhandene Kobalt möglichst auszunutzen und

zugleich die anderen Metalle zu verhindern, vom Glase aufgenommen zu werden, eine entweder oxydirende oder reducirende Einwirkung der Flamme auf das Gemisch erwünscht ist, so wendet man jetzt auch Schmelzöfen mit geneigter Sohle an, auf der man es tüchtig umarbeiten kann. Die Schmelze läuft dann in den tieferen Theil, den Tümpel, wo die Speise abgestochen wird und das geschmolzene Glas, wie das aus den Häfen, mit eisernen Löffeln in Wasser ausgeschöpft wird.

Es wird dann zerstossen, zur Abscheidung von Speisetheilchen gewaschen und dann noch feucht auf der Farbemühle aufs Feinste gemahlen. Durch Schlämmen erhält man dann daraus die feineren und gröberen Sorten.

Die Zusammensetzung der Smalte wechselt wegen der Ungleichförmigkeit der Erze sehr und auch, weil die Menge des Sandes und der Potasche in verschiedenen Fabriken nicht dieselben sind. So schwanken die Mengen der Kieselerde zwischen 56 bis 70 Proc., des Kalis von 12 bis 22 Proc. und des Kobaltoxyds von 6 bis 16 Proc. Ferner enthält sie stets wechselnde Mengen von Thonerde und Eisenmonoxyd, häufig auch Kalk und Bleioxyd und die gewöhnlichen Sorten Nickeloxyd, von dem die besseren frei sind.

Smalte hat als Anstrichfarbe vor dem Ultramarin den Vorzug, dass sie nicht wie das letztere durch verdünnte Säuren angegriffen wird.

(486) Im Anschlusse an Smalte sollen hier noch zwei andere Kobaltpigmente von unbestimmter Constitution erwähnt werden.

Rinmann's Grün erhält man entweder, indem man ein Gemisch von Zinksulfat und Kobaltsulfat mit Soda fällt und den ausgewaschenen Niederschlag glüht, oder man verdampft Kobaltnitrat mit Zinkoxyd oder Zinknitrat zur Trockne und glüht den Rückstand. Dieselbe schön grüne, dauerhafte Farbe entsteht, wenn man ein Gemisch von 1 bis 1,5 Thln. feuchtes Kobaltcarbonat mit 9 bis 10 Thln. Zinkweiss trocknet und zum Glühen erhitzt, und nimmt man statt des Carbonats das Phosphat oder Arsenat, so erhält man bei niederer Temperatur eine feurigere Farbe. Neuerdings stellt man auch ein sehr intensiv gefärbtes, lockeres und gut deckendes Grün durch Erhitzen von Zinkweiss mit Roseokobaltchlorid auf schwache Rothgluth dar [1]).

Thénard's Blau oder Kobaltultramarin. Wenn man Thonerde oder ein Aluminiumsalz mit Kobaltoxyd oder einem seiner Salze stark glüht, so erhält man eine schön blaue Verbindung, welche man im Grossen durch Erhitzen eines Gemisches von gefällter Thonerde mit Kobaltphosphat oder Kobaltarsenat gewinnt und als Malerfarbe benutzt.

(487) **Carbonate des Kobalts.** Das normale Salz, $CoCO_3$, erhält man als hellrothes, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehen-

[1]) Ber. Ent. chem. Ind. 1, 875.



des Pulver, wenn man eine mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat mit Kobaltchlorid auf 140° erhitzt. Das Salz $CoCO_3 + 6H_2O$ entsteht, wenn man eine Lösung von Kobaltnitrat mit einer mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat bei Winterkälte stehen lässt, bis der amorphe Niederschlag krystallinisch geworden ist; beim Erwärmen geht das trockene Salz in das wasserfreie über.

Wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit normalem oder saurem Natriumcarbonat zersetzt, so entstehen bläuliche oder violette Niederchläge verschiedener basischer Kobaltcarbonate.

Kobaltcyanid, $Co(CN)_2$, ist ein röthlicher Niederschlag, welcher durch Kaliumcyanid in der Lösung eines Kobaltsalzes erzeugt wird; er löst sich leicht in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, indem sich das lösliche Doppelsalz $Co(CN)_2 + 2KCN$ bildet; versetzt man die Lösung mit verdünnter Salzsäure, so fällt Kobaltcyanid wieder aus; kocht man aber die Lösung vorher, so findet dieses nicht statt, weil sich Kaliumkobalticyanid bildet.

Kobaltammoniumverbindungen.

(488) Tassaert fand 1799, dass die Lösung eines Kobaltsalzes in Ammoniak an der Luft eine braune Farbe annimmt, welche beim Kochen in Weinroth übergeht, und Thénard[1]) zeigte 1803, dass bei diesen Veränderungen eine Aufnahme von Sauerstoff stattfindet; dies wurde von Proust bestätigt, welcher fand, dass beim Eindampfen der Lösung sich schwarzes Kobaltoxyd ausscheidet. Die Verbindungen, welche dabei entstehen, wurden dann von verschiedenen Chemikern untersucht, ohne dass dieses Gebiet aufgeklärt wurde.

Erst mit dem Jahre 1851 fing die Veröffentlichung einer Reihe von Arbeiten an, durch welche die Zusammensetzung dieser Körper festgestellt wurde, welche aber jetzt noch nicht abgeschlossen sind, da die ammoniakalischen Kobaltverbindungen oder Kobaltammoniumsalze so eigenthümlicher Natur sind, dass die Ansichten über die Constitution noch getheilt sind[2]). Man kennt sowohl normale als saure und basische Salze, ferner solche, die zugleich mehrere Säureradicale ent-

[1]) Ann. Chim. [1] 42, 211. — [2]) Ueber neuere Ansichten vergleiche die Arbeiten von Werner: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 3, 267, 8, 153, 192; Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 35, 14, 506, und die Bemerkungen zu diesen Arbeiten von Jörgensen: Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 316, 8, 156, 11, 430, 448, 13, 172; ferner: Klason: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1477 (Letzterer bespricht vorzugsweise die Constitution der Platinverbindungen unter Berücksichtigung der Ansichten von Werner); ferner Petersen, Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 410.

halten; viele bilden Doppelsalze mit Platinchlorid, Goldchlorid und anderen Chloriden.

Der Geschmack der löslichen Kobaltammoniumsalze ist rein salzig und nicht metallisch; von einigen der Gruppen sind die entsprechenden Hydroxyde in wässeriger Lösung bekannt; dieselben reagiren alkalisch und haben einen rein alkalischen Geschmack. Alle Kobaltaminsalze zeichnen sich durch eigenthümliche Färbungen aus, weshalb man sie nach dieser Eigenschaft benennt.

Die Verbindungen bilden folgende Reihen:

I. Diaminreihe[1]), $[Co(NH_3)_2]X_4\overset{I}{M}$. X bedeutet in dieser Reihe ausschliesslich NO_2. Anstatt $\overset{I}{M}$ kann auch $\overset{II}{M}$ eintreten.

II. Triaminreihe, $[Co(NH_3)_3]X_3$.

III. Tetraminreihe. Hierzu gehören folgende Unterabtheilungen:
1) Praseoreihe $[X^1_2Co(NH_3)_4]X$. X^1 bedeutet Chlor.
2) Croceoreihe, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$. X^1 ersetzt durch NO_2.
3) Tetraminpurpureoreihe, $[X^1Co(NH_3)_4(OH_2)]X_2$.
4) Tetraminroseoreihe, $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3$.
5) Fuskoreihe, $[Co(NH_3)_4](OH)X_2$.
Hierzu gehören Fremy's Fuskosalze, welche mit Vortmann's Fuskosalzen isomer sind.

IV. Pentaminreihe. Hierzu zählen:
1) Pentaminpurpureoreihe, $[X^1Co(NH_3)_5]X_2$.
2) Pentaminroseoreihe, $[Co(NH_3)_5(OH)_2]X_3$.
Ist in der Pentaminpurpureoreihe X^1 = Cl, Br, SO_4 (1/2), NO_3 oder NO_2, so entstehen Pentaminchloropurpureo-, Pentaminbromopurpureo-, Pentaminsulfatpurpureo-, Pentaminnitratpurpureo- oder Pentaminnitritpurpureoreihen.

V. Hexamin oder Luteoreihe, $[Co(NH_3)_6]X_3$.

VI. Oxykobaltiamine, $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)]X_4$.

Diaminreihe.

(489) Es existiren nur Verbindungen entsprechend der Formel $Co(NH_3)_2(NO_2)_3 . MNO_2$. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Metallnitrit auf eine Chlorammonium im Ueberschuss enthaltende Lösung von Kobaltchlorid.

---

[1]) X und X^1 bedeuten Säurereste, elektronegative Atome oder Atomgruppen. Das in der eckigen Klammer stehende X^1 bedeutet elektronegative Bestandtheile, welche als besonders fest gebunden betrachtet werden, während der in Klammer stehende Complex den constanten Atomcomplex oder das Radical der Reihe bedeutet. OH_2 innerhalb der Klammer bezeichnet Constitutionswasser.

Diaminkobaltkaliumnitrit, $Co(NH_3)_2(NO_2)K$, unter dem Namen Erdmann's Salz bekannt, bildet sich durch Versetzen einer erwärmten Lösung von Kobaltchlorid mit Chlorammonium und Kaliumnitrit im Ueberschuss in Form eines schmutziggelben Niederschlages. Durch Umkrystallisiren desselben aus heissem Wasser erhält man die Verbindung in rhombischen Krystallen.

Auf analoge Weise sind erhalten worden Diaminkobaltammoniumnitrit, $Co(NH_3)_2(NO_2)_4.NH_4$, Diaminkobaltbleinitrit, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2.Pb$, Diaminkobaltquecksilbernitrit, $Co(NH_3)_2(NO_2)_4.Hg$, Diaminkobaltsilbernitrit, $Co(NH_3)_2(NO_2)_4.Ag$, u. a. m.

Triaminreihe.

(490) Dieselben bilden sich aus den Tetraminkobaltsalzen durch Austritt von Ammoniak. Von den Tetraminkobaltsalzen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegenüber Alkalihydroxyden; letztere scheiden aus den Triaminsalzen sofort Kobalthydroxyd aus, was aus ersteren erst in Folge längerer Einwirkung geschieht. Concentrirte Säuren führen die Triaminkobaltsalze in Pentaminsalze über.

Dichrokobaltchlorid, Triaminkobaltchlorid, $CoCl_3(NH_3)_3 + H_2O$, erhält man, wenn eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorid der Luft ausgesetzt wird, bis sich Flocken von Kobaltihydroxyd ausscheiden, und dann, mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, längere Zeit stehen bleibt. Aus saurer Lösung erhält man es in federartig gestreiften, zackigen Tafeln, welche bei nicht zu grosser Dicke eine rothbraune Farbe zeigen; aus neutraler Lösung dagegen krystallisirt es in zusammenhängenden Platten, welche aus hexagonalen, zwölfseitigen Pyramiden bestehen, die, wenn sie klein sind, dunkelgrünes Licht durchlassen, während grössere ganz schwarz erscheinen. Der eigenthümliche Dichroïsmus dieses Salzes lässt sich am besten mit dem Mikroskop zeigen; zerdrückt man einen Krystall, so bilden sich Splitter von verschiedener Farbe, und lässt man einige Tropfen auf dem Objectträger krystallisiren, so erhält man röthlichbraune und grüne Kryställchen. Das Salz löst sich in reinem Wasser mit grünlichblauer Farbe, die bald in Lasurblau und dann allmälig in Violett übergeht: beim Erwärmen tritt diese Veränderung sogleich ein und beim Kochen scheidet sich Kobaltihydroxyd unter Entweichen von Ammoniak ab (F. Rose).

Nach Vortmann löst man Tetraminkobaltcarbonat in Wasser, unter Hinzufügen von Ammoniak und wenig Ammoniumcarbonat, dampft ein, löst den Rückstand abermals wie zuvor und wiederholt Eindampfen und Lösen zum dritten Male. Der schliesslich erhaltene Rückstand besteht vorzugsweise aus Triaminkobaltcarbonat, neben Kobalthydroxyd. Derselbe wird in verdünnter Salzsäure (1:1) gelöst

und die Lösung unter Umrühren bis zum Sieden erhitzt. Kühlt man nun rasch ab, so scheidet sich das Triaminkobaltchlorid als fein krystallinisches Pulver ab. Das Salz ist noch durch Praseokobaltchlorid verunreinigt. Um dasselbe zu entfernen, löst man in stark verdünnter Salzsäure, filtrirt, fügt concentrirte Salzsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und kühlt rasch ab. Das sich nunmehr ausscheidende Triaminchlorid ist als rein anzusehen.

Von den übrigen Verbindungen dieser Reihe seien erwähnt das Triaminkobaltsulfat, $[Co(NH_3)_3](SO_4)_3 + 6H_2O$, welches durch Lösen von Triaminkobaltcarbonat in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol erhalten werden kann, das Triaminkobaltnitrat, $Co(NH_3)_3(NO_3)_3 + 4H_2O$, auf analoge Weise wie das vorige darstellbar, und das Triaminkobaltnitrit, $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$.

Tetraminreihe.

Praseosalze.

(491) Tetraminpraseokobaltchlorid, $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$. Zur Darstellung fällt man eine an der Luft oxydirte ammoniakalische Kobaltchloridchloridlösung, unter Abkühlung, mit einem Ueberschusse von Salzsäure, filtrirt ab und versetzt das Filtrat mit überschüssiger, concentrirter Chlorammoniumlösung. Es entsteht ein Niederschlag, welcher neben dem grünen Tetraminpraseochlorid, Pentaminpurpureochlorid enthält. Den abfiltrirten Niederschlag wäscht man, bis zur Entfernung der Salzsäure mit Alkohol aus, trocknet und löst denselben in concentrirter Schwefelsäure. Zu dieser Lösung fügt man tropfenweise concentrirte Salzsäure, bis nur noch geringes Schäumen der Flüssigkeit eintritt, lässt 24 Stunden stehen und trennt den entstandenen grünen Niederschlag durch Filtration auf einer Thonplatte von der tiefroth gefärbten Flüssigkeit. Derselbe wird successive mit verdünnter Schwefelsäure, salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol ausgewaschen, dann in Eiswasser gelöst und aus dieser Lösung mit wenig Salzsäure ausgefällt. Vortmann erhielt die Verbindung durch Versetzen der Lösung von Tetraminchloropurpureochlorid in concentrirter Schwefelsäure mit Salzsäure in Form glänzender dichroïtischer Krystalle von hellgrüner Farbe.

Vortmann[1]) stellte noch folgende Verbindungen dar: Tetraminpraseokobaltquecksilberchlorid, $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl \cdot HgCl_2$, Tetraminkobaltkobaltisulfit, $[Co(NH_3)_4](SO_3)_3Co + 18H_2O$, Tetraminpraseokobaltchloridnitrat, $[Cl_2Co(NH_3)_4]NO_3 + H_2O$, und Praseokobaltchloridbichromat, $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cr_2O_7 + 1/2 HO$ dar.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges., Jahrg. 1882, S. 1897 und Jahrg. 1889, S. 2634.



Croceosalze.

(492) Croceokobaltchlorid, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl$, erhält man durch Erhitzen des Sulfats mit einer Lösung von Chlorbaryum, auf Zusatz von etwas Salzsäure; es ist etwas löslicher als das Sulfat und bildet weingelbe, irisirende Blättchen. Mit Platinchlorid bildet dasselbe das Doppelsalz Croceokobaltplatinchlorid, $\{[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl\}_2P + PtCl_4$, desgleichen mit Goldchlorid das Croceokobaltgoldchlorid.

Croceokobaltsulfat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2SO_4$, entsteht, wenn man eine Lösung von Kobaltsulfat und Kaliumnitrit mit Ammoniak gemischt der Luft aussetzt, wobei es sich mit grünem Kobaltihydroxyd in orangegelben Krystallen absetzt. Man sammelt das Gemisch auf einem Filter und löst den Rückstand in heisser, verdünnter Salpetersäure, woraus beim Erkalten das Sulfat in glänzenden gelben, quadratischen Blättchen ausfällt; aus verdünnten Lösungen erhält man es in grossen, weinrothen Krystallen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser etwas leichter löslich [1]).

Croceokobaltnitrat, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]NO_3$, wird aus dem Sulfat in Form orangegelber Nadeln erhalten.

Purpureosalze.

(493) Tetraminchloropurpureokobaltchlorid, $[ClCo(NH_3)_4(OH)_2]Cl_2$. Zur Darstellung löst man frisch gefälltes Kobaltsulfat in einer heissen Lösung von Ammoniumcarbonat, setzt die Lösung zwei Tage der Luft aus, versetzt mit Salzsäure im Ueberschuss und erwärmt so lange im Wasserbade, bis die Flüssigkeit eine rein violette Färbung angenommen hat. Das ausgeschiedene Krystallpulver wird abfiltrirt, mit Alkohol bis zur Entfernung der Säure ausgewaschen, bei 110° getrocknet und zur Trennung von beigemengtem Pentaminpurpureochlorid mit kaltem Wasser extrahirt. Das Filtrat wird zur Fällung des Tetraminchloropurpureokobaltchlorids mit concentrirter Salzsäure versetzt. Nach diesem Verfahren erhält man das Salz in violetten, mikroskopischen Octaëdern (Vortmann). Das Salz bildet mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid bezw. Platinchlorwasserstoffsäure, Tetraminchloropurpureokobaltquecksilberchlorid, $[ClCo(NH_3)_4OH_2]Cl_2 . 3HgCl_2$, und Tetraminchloropurpureokobaltplatinchlorid, $[ClCo(NH_3)_4OH_2]Cl_2.PtCl_4$.

Tetraminchloropurpureokabaltsulfat, $[Cl.Co(NH_3)_4OH_2]SO_4$, entsteht durch Fällung einer Lösung des Chlorids mittelst Ammoniumsulfat in Form blauvioletter, rhombischer Tafeln.

---

[1]) Gibbs, Sillim. Journ. [3] 6, 116.



Zu den Purpureosalzen rechnet Jörgensen[1]) auch die von Vortmann als Chlorosulfatonitratocarbonate der Tetraminpurpureoreihe bezeichneten Verbindungen[2]), die Jörgensen als Chloride, Nitrate und Sulfate einer Reihe ansieht, welche er mit dem Namen Tetramincarbonatopurpureoreihe belegt hat. Jörgensen zählt zu derselben Reihe auch die Vortmann'schen Carbonate der Tetramin-(Octamin)-Reihe von der Zusammensetzung $8\,NH_3 . Co_2O_3 . 4\,CO_2 . 3\,H_2O$ und $8\,NH_3 . Co_2O_3 . 3\,CO_2 . 3\,H_2O$[3]).

Tetraminroseoreihe.

(494) Dieselben bilden sich durch Einwirkung der entsprechenden Säuren auf Lösungen der Tetramincarbonatosalze vom Typus $[CO_3 . OH_2 . Co(NH_3)_4]X$ in der Kälte. Die Ausscheidung der Salze erfolgt entweder durch nachherigen Zusatz von den concentrirten Säuren, wie bei dem Chlorid, $[(OH_2)_2 . Co(NH_3)_4]Cl_3$, und Bromid, $[(OH_2)_2 . Co(NH_3)_4]Br_3$, oder von Alkohol, wie beim Tetraminroseokobaltsulfat, $[(OH_2)_2 Co(NH_3)_4]_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O$. Von den übrigen Verbindungen dieser Reihe seien noch erwähnt das von Jörgensen dargestellte Tetraminroseokobaltkobalticyanid, $[(OH_2)_2 . Co(NH_3)_4] . Co(CN)_6$, und Tetraminroseokobaltsulfatoxalat, $[(OH_2)_2 . Co(NH_3)_4]_2 . (SO_4)_2 . C_2O_4$.

Fuskokobaltreihe.

(495) Unter diesem Namen hat Fremy[4]) eine Reihe von Salzen von der Zusammensetzung $Co(NH_3)_4(OH)X_2$ beschrieben, welche als basische Tetramine angesehen werden. Nach letzterer Annahme müssten dieselben durch Säuren in die entsprechenden Tetramine umgewandelt werden, was nicht erwiesen ist. Die Fuskokobaltsalze sind in der braunen Lösung enthalten, welche sich beim Stehen einer ammoniakalischen Kobaltlösung an der Luft bildet; die Salze werden aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt und sind nicht krystallisirbar. Wie aus den bezüglichen Untersuchungen von Fremy und Vortmann hervorgeht, scheinen einige dieser Verbindungen als Isomere zu existiren.

Fremy's Fuskokobaltchlorid, $Co(NH_3)_4(OH)Cl_2 + H_2O$, entsteht, wie oben angedeutet, durch Fällung einer an der Luft braun gewordenen ammoniakalischen Lösung von Kobaltchlorid mit Alkohol in Form eines braunen, amorphen Niederschlages. Vortmann[5]) erhielt dasselbe aus dem von ihm dargestellten Fuskokobaltsulfat durch concentrirte Salzsäure.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 279. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1889, S. 2649. — [3]) Ibid. 1877, S. 1457; 1882, S. 1895. — [4]) Ann. Chim. [3] 35, 257. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1889, S. 2653.

Fuskokobaltsulfat, $[Co(NH_3)_4OH.SO_4]_2 + 3H_2O$, erhielt Fremy durch Fällen einer an der Luft braun gewordenen ammoniakalischen Lösung von Kobaltsulfat mit wenig Alkohol oder durch Einleiten von Ammoniakgas, bei Luftzutritt, in eine Lösung von Kobaltsulfat; bei hinreichender Menge von Ammoniak scheidet die Verbindung sich in Form eines braunen Harzes aus. Vortmann[1]) erhielt ein isomeres Salz durch Uebersättigen der von der Darstellung des Oxykobaltaminnitrats herrührenden Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und Zufügen von Alkohol bis zum Auftreten einer Trübung. Nach 24 stündigem Stehen wurde der rothbraune krystallinische Niederschlag filtrirt und zur Entfernung von beigemengtem Roseokobaltsulfat mit Wasser extrahirt.

Pentaminreihe.

(496) Es existiren zwei Klassen von Verbindungen, Pentaminpurpureokobaltverbindungen vom Typus $[X^1Co(NH_3)_5]X_2$ und Pentaminroseokobaltverbindungen vom Typus $[OH_2.Co(NH_3)_5]X_3$.

Pentaminpurpureoverbindungen.

Dieselben haben eine violette oder purpurne Farbe. Durch längeres Stehen der Lösungen mit verdünnten Säuren oder Kochen gehen die Salze in Roseoverbindungen über.

Pentaminchloropurpureokobaltchlorid, Purpureokobaltchlorid, $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$, bildet sich beim Kochen einer Lösung von Pentaminroseokobaltnitrat oder Xanthokobaltnitrat mit Salzsäure. Das Salz wird durch Salzsäure als rubinrothes oder violettrothes Pulver ausgeschieden und krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in tetragonalen Prismen. Das Salz entsteht auch, wenn man eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorid mehrere Tage der Luft aussetzt und die braun gewordene Lösung mit Chlorammonium oder Salzsäure kocht. Die Verbindung liefert mit verschiedenen Chloriden Doppelsalze, so das Pentaminchloropurpureokobaltquecksilberchlorid, $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2.3HgCl_2$, und Pentaminchloropurpureokobaltplatinchlorid, $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2.PtCl_4$. Analog der Chlorverbindung existiren Pentaminchloropurpureokobaltbromid, $[ClCo(NH_3)_5]Br_2$, und Jodid, $[ClCo(NH_3)_5]J_2$, und Doppelsalze dieser Verbindungen.

Sulfatopurpureokobaltsulfat, $(SO_4)_2Co_2(NH_3)_{10}SO_4 + H_2O$, entsteht aus dem sauren Salz, indem man 5 g desselben in 200 g Wasser löst und nach und nach 400 Thle. Alkohol von 95 Proc. hinzugiebt. Das Salz scheidet sich in Form violettrother Nadeln aus. Die wässerige Lösung des Salzes hinterlässt beim Verdunsten dunkelrothe Prismen

[1]) Monatshefte f. Chemie 1885, S. 412.

des gewöhnlichen Roseokobaltsulfats neben Schwefelsäure. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Sulfatopurpureokobaltsulfats Ammoniumnitrat (auf 5 g Salz in 125 g Wasser gelöst 12,5 g Ammoniumnitrat), so scheidet sich Pentaminsulfatopurpureokobaltnitrat, $SO_4 . Co(NH_3)_5 . NO_3$, in rothen Krystallwarzen aus.

Pentaminnitratopurpureonitrat, $[NO_3 Co(NH_3)_5](NO_3)_2$. Nach Jörgensen[1]) löst man 20 g Kobaltcarbonat in Salpetersäure, so dass letztere nicht vorwaltet, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm und setzt 200 ccm concentrirtes Ammoniak hinzu. Zu der zum Kochen erhitzten Lösung setzt man auf ein Atom vorhandenes Kobalt ein Atom gepulvertes Jod hinzu, und filtrirt nach weiterem Erwärmen von dem Luteokobaltjodidnitrat, $Co(NH_3)_6 J(NO_3)_2$, ab. Das Filtrat wird mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis ein Niederschlag (Pentaminroseonitrat) sich ausscheidet, dann weitere Salpetersäure hinzugefügt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; es scheidet sich nach und nach das Pentaminnitratopurpureonitrat ab.

Die Pentaminnitritokobaltsalze, Xanthokobaltsalze von der allgemeinen Formel $[NO_2 Co(NH_3)_5]X_2$ bilden sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltosalzen, oder durch Einwirkung auf neutrale Lösungen von Purpureo- und Roseokobaltverbindungen. Nach dem Erkalten scheiden sich die Salze aus der dunkelrothbraun gefärbten Flüssigkeit in braungelben Krystallen ab. Von diesen Verbindungen seien besonders erwähnt das Xanthokobaltchlorid, $[NO_2 Co(NH_3)_5]Cl_2$, Xanthokobaltsulfat, $[NO_2 Co(NH_3)_5]SO_4$, Xanthokobaltnitrit, $[NO_2 Co(NH_3)_5](NO_2)_2 + 2 H_2O$ und Xanthokobaltoxalat, $[NO_2 Co(NH_3)_5]C_2O_4$.

Pentaminroseoverbindungen.

(497) Dieselben wurden von Fremy zuerst als Roseokobaltsalze bezeichnet. Die Salze entsprechen der Formel $[Co(NH_3)_5 OH_2]X_3$ und besitzen eine ziegel- bis kirschrothe Farbe. Die krystallisirten Verbindungen zeigen Dichroïsmus. Durch Erhitzen auf 100° oder durch Kochen der Lösungen mit starken Säuren gehen die Salze in Purpureoverbindungen über.

Pentaminroseokobalthydroxyd erhält man, wenn man eine Lösung von Chlorpurpureochlorid mit Silberoxyd, oder die des Sulfats mit Barytwasser versetzt; die rothe Lösung schmeckt stark alkalisch und absorbirt Kohlendioxyd aus der Luft. Beim Erhitzen zersetzt sich dieselbe unter Ausscheidung von Kobalthydroxyd.

Pentaminroseokobaltchlorid, $[Co(NH_3)_5 OH_2]Cl_3$. Zur Darstellung fällt man eine an der Luft oxydirte ammoniakalische Lösung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 23, 227.

von Kobaltchlorid unter Kühlung mit concentrirter Salzsäure und wäscht den filtrirten ziegelrothen Niederschlag zuerst mit kalter concentrirter Salzsäure und dann mit Alkohol aus. Das Salz löst sich bei 10^0 in 4,8 Thln. Wasser. Durch Erhitzen auf 100^0 wird dasselbe, wie oben erwähnt, in die Purpureoverbindung übergeführt. Mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid bildet die Verbindung Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung.

Analog wie das Roseokobaltchlorid entstehen das Pentaminroseokobaltbromid, $[Co(NH_3)_5OH_2]Br_3$, und Jodid, $[Co(NH_3)_5OH]J_3$.

Pentaminroseokobaltsulfat, $[Co(NH_3)_5OH_2]2(SO_4)_3 + 3H_2O$, scheint in drei verschiedenen Modificationen zu bestehen, welche man als α, β und γ-Roseokobaltsulfat bezeichnet hat. Die erstere Verbindung bildet sich in Form eines ziegelrothen, krystallinischen Niederschlages durch freiwilliges Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung des sauren Pentaminroseokobaltsulfats,

$$6\{[Co(NH_3)_5(OH)_2](SO_4H)_3\}[Co(NH_3)_5OH_2]2(SO_4)_3;$$

dieses erhält man durch tropfenweises Hinzufügen von concentrirter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zu der dunkelbraunen, oxydirten ammoniakalischen Lösung von Kobaltsulfat; das Salz scheidet sich in kleinen glänzenden Prismen aus.

Pentaminroseokobaltnitrat, $[Co(NH_3)_5OH_2](NO_3)_3$. Zur Darstellung löst man Nitratopurpureokobaltnitrat unter Erwärmen in Ammoniak und fällt unter Kühlung mit einem Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure. Der erhaltene Niederschlag wird zuerst durch Decantation mit kalter Salpetersäure ausgewaschen, aufs Filter gebracht und mit verdünnter Salpetersäure (1 : 2) weiter gereinigt. Letztere wird schliesslich durch Aufgiessen von Alkohol entfernt. Die Verbindung bildet ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver; bewirkt man die Fällung aus concentrirter wässeriger Lösung mittelst verdünnter Salpetersäure, so erhält man dieselbe in glänzenden quadratischen Tafeln, gemengt mit Prismen. Letztere Form entsteht vorzugsweise, wenn man die Verbindung aus verdünnter wässeriger Lösung mittelst Salpetersäure ausscheidet.

Hexamin-(Luteo)reihe.

(498) Dieselben bilden sich durch Einwirkung von Luft auf verdünnte ammoniakalische Lösungen von Kobaltosalzen, bei Gegenwart eines Ueberschusses von Chlorammonium; ferner vielfach als Zersetzungsproducte anderer Kobaltverbindungen (beispielsweise durch Einwirkung von Ammoniak auf Roseo- und Purpureokobaltsalze bei Luftabschluss); die Salze sind ziemlich beständig und gut krystallisirbar. Die Farbe schwankt zwischen gelb und bronzegelb; die Krystalle zeigen Dichroïsmus.



Luteokobalthydroxyd entsteht in Form einer gelben Flüssigkeit durch Zersetzung des Luteokobaltsulfats mittelst Barytwasser.

Luteokobaltchlorid, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, bildet sich beim längeren Stehen einer ammoniakalischen Kobaltchloridlösung, namentlich in Gegenwart von Chlorammonium. Durch Zusatz oxydirender Substanzen, wie Bleisuperoxyd, Brom u. dergl., wird die Bildung des Salzes beschleunigt (Braun, Mills). Fügt man Jod zur siedenden ammoniakalischen Kobaltlösung, so entsteht neben dem Luteosalz gleichzeitig Roseokobaltsalz. Das Luteokobaltchlorojodid scheidet sich als gelbes krystallinisches Pulver aus, das beim Erhitzen mit Salzsäure in das Chlorid übergeht, während das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure unter Abkühlung, Roseokobaltchlorid ausscheidet. Die Verbindung entsteht nach Jörgensen am leichtesten aus dem Luteokobaltnitrat durch mehrfaches Eindampfen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Das rückständige Pulver wird durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt.

Luteokobaltchlorid krystallisirt in rothgelben, monoklinen Prismen oder in Pyramiden, die sich langsam in kaltem, besser in heissem Wasser lösen. Mit Platinchlorid bildet die Verbindung schwerlösliches Doppelsalz, welches, je nach seiner Darstellung, mit mehr oder weniger Wasser krystallisirt: $\{[Co(NH_3)_6]Cl_3\}_2(PtCl_4)_3$.

Luteokobaltsulfat, $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 + 5H_2O$, bildet sich nach Jörgensen durch Neutralisation von Luteohydroxyd mittlelst verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen, bis Krystallisation eintritt. Gentele stellte dasselbe durch Verdunsten der oxydirten ammoniakalischen Lösung von Kobaltsulfat dar.

Luteokobaltnitrat, $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$, bildet sich, neben Roseosalz, durch lang andauernde Einwirkung von Luft auf eine verdünnte ammoniakalische Lösung von Kobaltnitrat; es bildet sich zunächst Oxykobaltaminnitrat, welches durch Wasser zersetzt wird.

Luteokobaltnitrat bildet mussivgoldähnliche, quadratische Tafeln, welche sich beim Erhitzen unter Detonation zersetzen. In kaltem Wasser ist dasselbe schwer, leichter in heissem Wasser löslich.

Luteokobaltpermanganat, $[Co(NH_3)_6](MnO_4)_3$, bildet sich beim Vermischen einer warmen (60°), concentrirten Lösung des Luteochlorids mit Kaliumpermanganat. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in kleinen, glänzenden, schwarzen, octaëdrischen Krystallen aus, welche beim Erhitzen, sowie durch Stoss, heftig explodiren [1]).

Oxykobaltamine.

(499) Nach den Beobachtungen von Fremy und Vortmann entstehen dieselben durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser aus

[1]) Klobb, Compt. rend. 103, 384.



den Kobaltoammoniakverbindungen. Nach Vortmann gehen sie durch Wärme, oder in ammoniakalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, in basische Tetramin (Fuskokobalt)-salze über, welche sich durch Aufnahme von Ammoniak in Pentamin- und Luteosalze umwandeln, so dass dieselben als Muttersubstanzen aller Kobaltamine anzusehen sind. Die Verbindungen sind entsprechend der Formel $[Co_2O_3H_2(NH_3)_{10}]X_4$ zusammengesetzt. Vortmann[1]) drückt die Constitution der Verbindungen durch die Formel $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)]X_4$ aus. Mit concentrirten Säuren liefern die Oxykobaltamine rothgefärbte saure Salze; von diesen ist das Sulfat $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](SO_4H)_4$ das beständigste. Verdünnte Säuren liefern grün gefärbte Salze, welche als Anhydride der sauren Salze betrachtet werden können und als Anhydrooxykobaltaminsalze bezeichnet werden (Vortmann). In diesen Salzen ist einer der fünf Säurereste als an Kobalt gebunden anzusehen. Beim Erhitzen verlieren die Oxykobaltamine, ausser Sauerstoff und Wasser, zwei Molekel Ammoniak.

Vortmann giebt den Oxykobaltaminen und ihren Derivaten folgende Structurformeln:

Oxykobaltaminsalze:

```
X — NH3 — NH3 — NH3 \                / NH3 — NH3 — NH3 — X
      X — NH3 — NH3 — > Co — Co <— NH3 — NH3 — X
                H — O /                \ O — O — H
```

Anhydrooxykobaltaminsalze:

```
X — NH3 — NH3 — NH3 \                \ NH3 — NH3 — NH3 — X
      X — NH3 — NH3 — > Co — Co —> NH3 — NH3 — X
                    X /                / O — O — H
```

Basische Tetraminsalze, nach Vortmann Oxtaminsalze:

```
      X — NH3 — NH3 \                / NH3 — NH3 — X
      X — NH3 — NH3 — > Co — Co <— NH3 — NH3 — X
                 HO /                \ OH
```

Die Vertheilung der Ammoniakgruppen in diesen Verbindungen, sowie die Annahme hexavalenter Doppelatome von Kobalt, steht im Widerspruch mit den Jörgensen'schen Beobachtungen.

Oxykobaltaminchlorid, $[Co(NH_3)_{10}(OH)(OOH)]Cl_4$. Zur Darstellung desselben löst Vortmann 20 g Kobaltchlorid in 50 ccm Ammoniak (specif. Gew. 0,912) unter Erwärmen auf und leitet in die abgekühlte Lösung Luft, bis das zuerst sich ausscheidende Kobaltammoniumchlorid gelöst ist. Zu der erhaltenen braungefärbten Flüssigkeit fügt man so viel Chlorammonium, dass ein Theil des Salzes ungelöst bleibt, filtrirt ab und fügt Alkohol hinzu. Die Verbindung scheidet sich zunächst harzartig aus, dieselbe geht indess durch weiteren Zusatz von Alkohol und Reiben mit einem Glasstabe in eine braunschwarze, krümliche Masse über.

[1]) Monatshefte 1885, S. 404.

Oxykobaltaminsulfat, $[Co(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](SO_4)_2 + 3H_2O$. Zur Darstellung löst man 20 g krystallisirtes Kobaltsulfat in wenig Wasser unter Erwärmen auf, giesst die Flüssigkeit in 100 ccm Ammoniak (specif. Gew. 0,912), und erwärmt alsdann bis zur vollständigen Lösung.

Nach dem Erkalten saugt man etwa zwei Stunden Luft durch die Flüssigkeit, wodurch die Bildung und Ausscheidung des Salzes in Form kleiner dunkelgrüner Kryställchen bewirkt wird. Dieselben werden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mit Ammoniak ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet (Vortmann).

Saures Oxykobaltaminsulfat, $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](SO_4H)_4$, entsteht nach Vortmann aus vorstehendem, indem man die feingepulverte Verbindung in verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) einträgt. Das zinnoberrothe Salz wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Alkohol ausgewaschen. Beim Erwärmen auf 20° geht das Salz in die Anhydroverbindung über. Wasser zerlegt die Verbindung unter Sauerstoffabgabe und Bildung von Kobaltsulfat.

Oxykobaltaminnitrat, $[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](NO_3)_4 + H_2O$, entsteht durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Kobaltnitrat; die Gegenwart von Ammoniumnitrat ist der Bildung förderlich (Fremy, Gibbs). Nach Vortmann löst man 20 g Kobaltnitrat in 10 ccm Wasser, trägt die Lösung in 100 ccm Ammoniak (specif. Gew. 0,938) ein, erhitzt bis fast zum Sieden und filtrirt. Nach dem Abkühlen saugt man durch das Filtrat zwei bis drei Stunden Luft. Das ausgeschiedene Oxykobaltnitrat wird abfiltrirt, zuerst mit concentrirtem Ammoniak, dann mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe bildet braunschwarze, prismatische Krystalle, welche oft eine Länge bis 0,5 cm besitzen. Vortmann bestätigt, dass die Gegenwart von Ammoniumnitrat die Ausbeute fast verdoppele; zur vollständigen Abscheidung des Salzes ist alsdann zehnstündiges Durchsaugen von Luft erforderlich. Durch Erhitzen des Salzes auf 110° verliert dasselbe Sauerstoff, Wasser und zwei Molekel Ammoniak, und es resultirt ein rothbrauner Rückstand, welcher bei höherer Temperatur (130 bis 140°) sich unter Feuererscheinung und Rücklassung von schwarzem Kobaltoxyd weiter zersetzt. Das auf 110° erhitzte Salz liefert, mit Wasser extrahirt, eine gelbbraun gefärbte Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von Salzsäure gelbes Pentaminroseokobaltchlorid ausscheidet. Das in Wasser Unlösliche enthält neben Kobalthydroxyd Pentamin- und Luteokobaltchlorid.

Saures Oxykobaltaminnitrat,

$$[Co_2(NH_3)_{10}(OH)(OOH)](NO_3)_4 . H . NO_3 + 2H_2O,$$

entsteht durch Eintragen von gepulvertem Oxykobaltnitrat in concentrirter Salpetersäure in Form eines braunrothen Pulvers. Dasselbe kann durch Filtration von der Mutterlauge getrennt werden. Nach

dem Trocknen auf Thonplatten zerfällt es allmälig, unter Freiwerden saurer Dämpfe, in grünes Anhydronitrat.

Alfred Werner, welcher eine Reihe von Arbeiten über die Constitution anorganischer Verbindungen geliefert hat [1]), welche noch nicht als abgeschlossen gelten, hat eine neue Nomenclatur der Kobaltammoniakverbindungen vorgeschlagen [2]). Werner verwirft die Benennungsweise der Verbindungen, welche von der Farbe derselben abgeleitet ist (Luteo-, Purpureo-, Roseo-, Praseo-, Fusko-, Xantho-, Croceo-, Flaveosalze u. A.) und bildet die Namen durch Aneinanderreihen der die Verbindung zusammensetzenden Atome und Atomgruppen. Lässt das Verhalten letzterer darauf schliessen, dass dieselben mit einem Metallatom zu einem complexen Radical gehören, so werden die Atome bezw. Atomgruppen vor den Namen des Metallatoms gestellt. Atome oder Reste, die nicht zum complexen, das Metallatom enthaltenden Radicale gehören, werden nach dem Namen des Metallatoms gestellt. Das Ammoniakmolecül wird, wie oben mit Ammin (zum Unterschied von dem organischen Amin) und Wasser mit aquo bezeichnet.

Folgende Aufstellung zeigt den Unterschied zwischen der früheren und der von Werner vorgeschlagenen Benennungsweise:

1. Verbindungen mit dreiwerthigem positiven Radical.

Bezeichnung nach Werner:	Formel	Alte Bezeichnung:
Hexamminkobaltisalze	$(Co(NH_3)_6)X_3$	Luteokobaltsalze
Triaethylendiammin-kobaltisalze	$\left(Co\left(\begin{matrix}NH_2.CH_2\\ \vert \\ NH_2.CH_2\end{matrix}\right)_3\right)X_3$	Aethylendiaminluteo-Kobaltsalze
Aquopentamminkobalti-salze	$\left(Co\begin{matrix}OH_2\\ (NH_3)_5\end{matrix}\right)X_3$	Roseokobaltsalze
Diaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\ (NH_3)_4\end{matrix}\right)X_3$	Tetramminroseokobalt-salze
Triaquotriammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_3\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right)X_3$	Triamminroseokobalt-salze
Tetraquodiammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_4\\ (NH_3)_2\end{matrix}\right)X_3$	Diamminroseokobalt-salze
Diaquodiaethylen-diaminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\ \left(\begin{matrix}NH_3.CH_2\\ \vert \\ NH_3.CH_2\end{matrix}\right)\end{matrix}\right)X_3$	Diaethylendiammin-roseokobaltsalze.

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 3, 267; 8, 153, 189; 9, 382. — [2]) Ibid. 14, 21.

2. Verbindungen mit zweiwerthigem positiven Radical.

Bezeichnung nach Werner:	Formel	Alte Bezeichnung:
Chloropentammin-kobaltisalze	$\left(Co{Cl \atop (NH_3)_5}\right)X_2$	Chloropurpureokobalt-salze
Bromopentammin-kobaltisalze	$\left(Co{Br \atop (NH_3)_5}\right)X_2$	Bromopurpureokobalt-salze
Nitratopentammin-kobaltisalze	$\left(Co{(NO_3) \atop (NH_3)_5}\right)X_2$	Nitratopurpureokobalt-salze
Nitritopentammin-kobaltisalze	$\left(Co{(NO_2) \atop (NH_3)_5}\right)X_2$	
Chloroaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\(OH_2)\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_2$	Chlorpurpureotetramin-kobaltsalze
Chlorodiaethylendi-aminamminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NH_3\\ \left(\begin{matrix}NH_2.CH_2\\ \vert \\ NH_2.CH_2\end{matrix}\right)_2\end{matrix}\right)X_2$	Amminaethylendiamin-chloropurpureokobalt-salze
Bromoaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Br\\(OH_2)\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_2$	Bromopurpureotetram-minkobaltsalze
Nitratoaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(NO_3)\\(OH_2)\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_2$	Nitratopurpureotetram-minkobaltsalze
Nitritoaquotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)\\(OH)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_2$	Aquoxanthokobaltsalze
Chlorodiaquotriammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\(OH_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right)X_2$	Chloropurpureotriam-minkobaltsalze
Chlorotriaquodiammin-kobaltsalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\(OH_2)_3\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)X_2$	Chloropurpureodiam-minkobaltsalze.

3. Verbindungen mit einwerthigem positiven Radical.

Sulfatopentammin-kobaltisalze	$\left(Co{SO_4 \atop (NH_3)_5}\right)X$	Sulfatopurpureokobalt-salze
1. 6-Dichlorotetrammin-kobaltisalze [1])	$\left(Co{Cl_2 \atop (NH_3)_4}\right)X$	Dichloropraseokobalt-salze

[1]) Die vorgesetzten Zahlen bezeichnen die relativen Stellen, welche die Radicale im Molecülcomplex einnehmen (vgl. die Werner'schen Abhandlungen).

Bezeichnung nach Werner:	Formel	Alte Bezeichnung:
1. 6-Dichlorodiaethylen-diaminkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Cl_2\\ \left(\begin{matrix}NH_2 \cdot CH_2\\ \vert \\ NH_2\ \ CH_2\end{matrix}\right)_2\end{matrix}\right)X$	Aethylendiamindi-chlorovioledkobaltsalze
1. 2-Dibromotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}Br_2\\ (NH_3)_4\end{matrix}\right)X$	Dibromopraseokobalt-salze
1. 6-Dinitritotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\ (NH_3)_4\end{matrix}\right)X$	Croceokobaltsalze
1. 2-Dinitritotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\ (NH_3)_4\end{matrix}\right)X$	Flavokobaltsalze
1. 2-Carbonatotetram-minkobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}CO_3\\ (NH_3)_4\end{matrix}\right)X$	Carbonatotetrammin-kobaltsalze
Oxalopentammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}C_2O_4\\ (NH_3)_5\end{matrix}\right)X$	Pentammin-Oxalo-purpureokobaltsalze
1. 2-Oxalotetrammin-kobaltisalze	$\left(Co\begin{matrix}C_2O_4\\ (NH_3)_4\end{matrix}\right)X$	Tetrammin-Oxalo-purpureokobaltsalze
1. 6-Dichloroaquotriam-minkobaltisalze	$\left(\begin{matrix}Cl_2\\ Co(OH_2)\\ (NH_3)_3\end{matrix}\right)X$	Dichrosalze
1. 6-Dichlorodiaquodi-amminkobaltisalze	$\left(\begin{matrix}Cl_2\\ Co(OH_2)_2\\ (NH_3)_2\end{matrix}\right)X$	Dichlorodiamminpraseo-kobaltsalze.

4. Nichtdissociirende Verbindungen.

1. 2. 4-Trinitritotriam-minkobaltsalz	$Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\ (NO_2)_3\end{matrix}$	Gibbs'sches Triammin-kobaltnitrit
1. 2. 3-Trinitrotriam-minkobaltsalz	$Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\ (NO_2)_3\end{matrix}$	Erdmann'sches Tri-amminkobaltnitrit
Trinitratotriammin-kobalt	$Co\begin{matrix}(NO_3)_3\\ (NH_3)_3\end{matrix}$	Triamminkobaltnitrat
Carbonatodi-carbonato-triamminkobalt	$\begin{matrix}Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\ CO_3\end{matrix}\\ \vert \\ CO_2\\ \vert \\ Co\begin{matrix}CO_3\\ (NH_3)_3\end{matrix}\end{matrix}$	Triamminkobalt-carbonat
Oxalodi-dinitritodiam-minkobalt	$\begin{matrix}Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\ (NO_2)_2\end{matrix}\\ \vert \\ C_2O_4\\ \vert \\ Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\ (NO_2)_2\end{matrix}\end{matrix}$	Normales Nitrodiammin-kobaltoxalat.

5. Verbindungen mit einwerthigem negativen Radical.

Bezeichnung nach Werner:	Formel	Alte Bezeichnung:
Dinitritooxalodiammin-kobaltisaures Kalium	$\left(\begin{matrix}(NO_2)_2\\ Co(NH_3)_2\\ CO_2.CO_2\end{matrix}\right)K + aq.$	Dinitritodiammin-kobaltoxalsaures Kalium
Tetranitritodiammin-kobaltisaures Kalium	$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\ (NH_3)_2\end{matrix}\right)K$	Kaliumdiamminkobalt-nitrit
Hexanitritokobalti-saures Kalium	$Co(NO_2)_6K_3$	Kaliumkobaltnitrit
Hexacyanokobaltisaures Kalium	$(Co(CN)_6)K_3$	Kobalticyankalium.

(500) Von den übrigen Doppelsalzen des Kobalts seien noch folgende erwähnt.

Kobaltokaliumnitrit. Je nach der Darstellung ist die Zusammensetzung verschieden. Versetzt man eine neutrale Lösung von Kobaltochlorid mit einem Ueberschuss von Kaliumnitrit, so scheidet sich das Salz $3\,Co(NO_2)_2 . 6\,KNO_2 + H_2O$ allmälig in kleinen gelben Würfeln aus. Dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser mit rother Farbe und in Kaliumacetat mit violetter Farbe löslich. Aus einer heissen Lösung von Kobaltochlorid scheidet eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit das Salz $2\,Co(NO_2)_2 . 2\,KNO_2 + H_2O$ aus, während durch Vermischen heisser concentrirter Lösungen von Kobaltochlorid und Kaliumnitrit das Doppelsalz $Co(NO_2)_2 . 2\,KNO_2 + H_2O$ gebildet wird.

Kobaltikaliumnitrit, $Co_2(NO_2)_6 . 6\,KNO_2 + 3\,H_2O$, wurde von Fischer[1]) entdeckt und wird als gelber Niederschlag erhalten, wenn man eine angesäuerte Lösung eines Kobaltosalzes mit einer Lösung von Kaliumnitrit mengt. Nach St. Evre[2]) verwendet man am besten eine mit Salpetersäure versetzte Lösung des Nitrits, während man nach Stromeyer[3]) dem neutralen Salzgemisch vortheilhafter einen Ueberschuss von Essigsäure zufügt:

$$2\,CoCl_2 + 10\,KNO_2 + 4\,HNO_2$$
$$= Co_2(NO_2)_6 . 6\,KNO_2 + 4\,KCl + NO + 2\,H_2O.$$

Diese Verbindung hat für die analytische Trennung des Kobalts von Nickel specielle Bedeutung, da unter gleichen Verhältnissen die entsprechende Nickelverbindung in Lösung bleibt. Zur quantitativen Abscheidung des Kobaltsalzes versetzt man die stark concentrirte Lösung mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, löst den entstandenen Niederschlag in concentrirter Essigsäure, so dass letztere stark vorwaltet, und fügt eine gesättigte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung

[1]) Pogg. Ann. 74, 124. — [2]) Compt. rend. 33, 166; 35, 552. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 96, 220.

von Kaliumnitrit hinzu. Der Niederschlag ist in Wasser etwas löslich. Derselbe wird zuerst mit einer Lösung von Kaliumacetat, dann mit 30proc. Alkohol ausgewaschen.

Analog wie das Kobaltkaliumdoppelsalz entstehen Kobaltinatriumnitrit, $Co_2(NO_2)_6 . 6 NO_2 + H_2O$ und $Co_2(NO_2)_6 . 4 NaNO_2 + H_2O$, und das Kobaltikaliumbleinitrit, $2 Co_2O_3 . 3 K_2O . 3 PbO . 10 N_2O_3 + 4 H_2O$.

(501) Kaliumkobaltocyanid, $K_8(CN)_{12}Co_2$. Fügt man eine kalte Lösung von Kaliumcyanid zu Kobaltchlorid, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Wäscht man ihn mit Eiswasser und löst dann in Kaliumcyanidlösung, so bildet sich Kaliumkobaltocyanid, welches sich auf Zusatz von Weingeist in tief amethystfarbigen Krystallen ausscheidet, die von Säuren augenblicklich zersetzt werden und sich in wässeriger Lösung rasch in die folgende Verbindung verwandeln [1]).

Kaliumkobalticyanid, $K_6(CN)_{12}Co_2$, bildet sich, wenn eine mit überschüssigem Kaliumcyanid und etwas Essigsäure oder Salzsäure versetzte Lösung eines Kobaltsalzes gekocht wird:

$$6 KCN + 2 Co(CN)_2 + 2 HCN = K_6(CN)_{12}Co_2 + H_2.$$

Es bildet hellgelbe, mit rothem Blutlaugensalz isomorphe Krystalle. Seine Lösung wird durch Kupfersulfat blau und Silbernitrat weiss gefällt, indem sich die Salze $Cu_3(CN)_{12}Co_2$ und $Ag_6(CN)_{12}Co_2$ bilden. Ferrokobalticyanid, $Fe_3(CN)_{12}Co_2$, ist ebenfalls ein weisser und Kobaltokobalticyanid, $Co_3(CN)_{12}Co_2 + 14 H_2O$, ein hellrother Niederschlag, welcher bei 200° wasserfrei und blau wird.

Zersetzt man das Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff, so erhält man die Kobalticyansäure, $H_6(CN)_{12}Co_2$, welche sich beim Eindampfen der Lösung in faserigen, farblosen Krystallen ausscheidet; sie ist zerfliesslich, schmeckt und reagirt stark sauer und wird selbst von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen.

Kobalt und Schwefel.

(502) Kobaltmonosulfid, CoS, wird als schwarzer, wasserhaltiger Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes mit Ammoniumsulfid mischt. Es löst sich in concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; die kalte, verdünnte Säure greift es nur wenig und verdünnte Essigsäure so gut wie gar nicht an. Wenn man es mit Schwefel gemischt im Wasserstoffstrome glüht, so entstehen, je nach der Temperatur, die Sulfide CoS_2, CO_2S_3, CoS und bei Weissgluth Co_2S (H. Rose). Das Monosulfid kommt in Indien als Mineral vor, welches Syepoorit genannt wird und sich in gelblich

[1]) Descamps, Compt. rend. 87, 1039; Ann. chim. phys. [5] 24, 193.

stahlgrauen Körnern oder Adern im Schiefergebirge findet. **Kobaltkies** oder **Linnaeït**, $(CoNiFe)_3S_4$, kommt bei Siegen, bei Ryddarhyttan in Schweden, sowie in den Vereinigten Staaten in hell stahlgrauen, gewöhnlich kupferroth angelaufenen Octaëdern und deren Combinationen oder auch in körnigen Massen vor und enthält gewöhnlich mehr oder weniger Nickel, sowie etwas Eisen und Kupfer. Wenn man ein Kobaltsalz mit einem Kaliumpolysulfid auf 160° erhitzt, so erhält man dieselbe Verbindung als schwarzgraues Pulver.

Ein Salz des Kobaltsulfids mit Trithiokohlensäure kann auf zweierlei Art erhalten werden. Fügt man zu Kobalthydroxyd concentrirtes Ammoniak und Schwefelkohlenstoff in bestimmten Verhältnissen und erwärmt wenige Minuten, so färbt sich die Lösung schmutzig gelb bezw. gelbgrün; nach einiger Zeit scheiden sich schwarze, diamantglänzende hexagonale Krystalle von der Zusammensetzung $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ ab. Dasselbe Salz entsteht beim Einleiten von Stickstoffoxyd in eine Mischung von frisch gefälltem Kobaltohydroxyd, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff.

Aus der schwarz gefärbten Lösung kann man schwarze, diamantglänzende Krystalle durch Schlämmen erhalten. Wiede und Hufmann (Zeitschr. f. anorg. Chemie 9, 379), welche dieses Salz darstellten, geben demselben folgende Constitutionsformel:

$$\left(\begin{matrix} S = C\langle{}^{S}_{S}\rangle Co \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad S \\ S = C\langle{}^{S}_{S}\rangle Co \diagup \end{matrix}\right) 6\,NH_3.$$

Kobalt und Phosphor.

(503) Wenn man Phosphorstückchen auf glühendes Kobalt wirft, so bildet sich eine metallglänzende, bläulichweisse, spröde Masse, welche ein nadelförmiges Gefüge hat, an der Luft anläuft, leichter als Kobalt schmilzt und 6 Proc. Phosphor enthält; beim Erhitzen verbrennt sie zu einem dunkelblauen Glase (Pelletier). Wird durch Wasserstoff reducirtes Kobalt in Phosphordampf auf dunkle Rothgluth erhitzt, so erhält man eine hellgraue, stark metallisch glänzende Masse mit 28,4 Proc. Phosphor (Schrötter). Ihre Zusammensetzung entspricht daher beinahe der Formel Co_3P_2; letztere Verbindung bildet sich beim Glühen des normalen Phosphats im Wasserstoffstrome als schwarzes Pulver (H. Rose).

Kobalt und Arsen.

(504) **Kobaltarsenid**, $CoAs_3$, kommt als **Tesseralkies** bei Modum in Norwegen in Octaëdern oder deren Combinationen, sowie auch in derben oder körnigen Massen vor; er hat eine zinnweise bis bleigraue Farbe und enthält gewöhnlich kleine Mengen von Eisen und

Schwefel. Speiskobalt, $CoAs_2$, welcher fast immer wechselnde Mengen von Nickel und Eisen enthält, findet sich in zinnweissen Octaëdern und deren Combinationen in grauen derben Massen im Erzgebirge und an anderen Orten.

Kobaltglanz, $CoAs_2 + CoS_2$, krystallisirt im regelmässigen System, gewöhnlich in Pyritoëdern und deren Combinationen, und hat fast stets einen Theil des Kobalts durch Eisen ersetzt; er hat eine röthlich silberweisse oder stahlgraue Farbe und kommt mit anderen Kobalterzen in Siegen, Schlesien, Norwegen, Schweden und Cornwall vor.

Erkennung und Bestimmung des Kobalts.

(505) Dieses Metall ist charakterisirt durch sein schwarzes, in Essigsäure und verdünnter Salzsäure fast unlösliches Sulfid und die schön blaue Färbung, welche seine Verbindungen einer Perle von Phosphorsalz oder Borax beim Zusammenschmelzen ertheilen. Reducirt man eine Kobaltverbindung auf dem Kohlenstäbchen, so erhält man das Metall in weissen, glänzenden Flittern, die magnetisch sind und sich in Salzsäure mit rosenrother Farbe lösen, welche beim Verdunsten blau wird. Wie schon beim Mangan erwähnt, erhält man bei der Trennung von anderen Metallen Kobalt und Nickel zusammen; die Scheidung derselben wird bei dem letzteren beschrieben werden.

Kobaltchlorid ertheilt der nicht leuchtenden Gasflamme auf einige Augenblicke eine rosarothe Färbung, welche indessen kein charakteristisches Spectrum giebt. Das Funkenspectrum des Chlorids enthält eine Anzahl heller Linien, von welchen drei die wichtigsten sind (Lecoq de Boisbaudran):

α 5535 β 5265 γ 4868

Das Metall giebt ebenfalls ein Funkenspectrum mit zahlreichen hellen Linien, von welchen die folgenden im Blau am glänzendsten sind (Thalén):

$\begin{cases} 4867 \\ 4839 \end{cases}$ $\begin{cases} 4813,5 \\ 4791,7 \end{cases}$ 4778,7

Quantitativ wird Kobalt als Oxyd, Co_3O_4, oder Metall[1]) bestimmt; man kann auch das Nitrat oder Chlorid durch Reduction in Wasserstoff in Metall überführen, oder dieselben, sowie andere Salze, mit flüchtigen Säuren durch Erhitzen mit Schwefelsäure in das wasserfreie Sulfat verwandeln.

Das Atomgewicht des Kobalts ist besonders in den letzten Jahren wiederholt bestimmt worden. Rothhoff[2]) fand durch Ueberführung einer gewogenen Menge des Monoxyds in das Chlorid die Zahl 58,79; das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Kobalt im oxalsauren

[1]) Ueber die elektrolytische Bestimmung siehe A. Classen: Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 152. — [2]) Pogg. Ann. 8, 185.



Salze ergab nach Schneider[1]) die Zahl 59,85. Marignac[2]) erhielt bei der Analyse des Sulfats die Werthe 58,49 bis 58,61, bei der des wasserfreien Chlorids 58,57 bis 58,69 und bei der des krystallisirten Chlorids 58,69 bis 58,87. Die zahlreichen Analysen von Kobaltaminsalzen ergaben nach Gibbs[3]) im Durchschnitt die Zahl 58,85; Dumas[4]) fand bei der Analyse des Chlorids 58,85 bis 59,03. Russel[5]) erhielt bei fünfzehn sehr übereinstimmenden Versuchen durch Reduction des Monoxyds mit Wasserstoff 58,60 und durch Lösen des reinen Metalles in Salzsäure und Volumbestimmung des gebildeten Wasserstoffs in vier Versuchen 58,61[6]). Zimmermann, welcher ebenfalls das sorgfältig gereinigte Oxyd reducirte, erhielt als Mittel von zehn ebenfalls sehr gut stimmenden Versuchen die Zahl 58,74[7]). Krüss berichtigte diese Zahl auf Grund des von demselben rectificirten Atomgewichtes des Goldes zu 59,23. In neuester Zeit hat sich Clemens Winkler[8]) wiederholt mit der Frage nach der Höhe des Atomgewichtes des Kobalts (und des Nickels[9]) beschäftigt. Es wurde absolut reines Kobalt (elektrolytisch dargestellt) mit überschüssiger Jodlösung behandelt und der Jodüberschuss zurückbestimmt. Als Mittel ergab sich 59,3678[10]), welche Zahl als absolut richtig angesehen werden kann.

Nickel.

Ni = 58,715.

(506) Hiärne erwähnt zuerst 1694 das noch jetzt als Kupfernickel bekannte Erz dieses Metalles, welches seiner Farbe wegen zuerst für ein Kupfererz gehalten wurde und welchem, da alle Bemühungen, dieses Metall daraus zu gewinnen, vergeblich waren, der obige Schimpfname beigelegt wurde. Trotzdem erhielt sich lange die Meinung, dass es Kupfer enthalte; nach der Entdeckung des Kobalts aber wurde von Mehreren angenommen, Kupfernickel sei ein Erz dieses Metalles.

Cronstedt veröffentlichte dann 1751 in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie die Untersuchung eines Erzes aus den Gruben von Helsingland, welches einen grünen Vitriol liefere, der Glas braun und nicht blau färbe, und aus dem man ein sprödes, hartes Metall gewinnen könne, und 1754 berichtete er, dass das neue Halbmetall am reichlichsten im Kupfernickel enthalten sei, weshalb er es Nickel nennen wolle. Ferner zeigte er, dass die bei der Smaltebereitung abfallende Speise grösstentheils aus Nickel in Verbindung mit Schwefel, Arsen u. s. w. bestehe und nicht, wie angenommen wurde, ein verbrannter Kobalt sei, welcher seine Seele verloren habe.

---

1) Pogg. Ann. 101, 387. — 2) Arch. phys. nat. [2] 1, 373. — 3) Sillim. Journ. [2] 25, 483. — 4) Ann. chim. phys. [3] 55, 129. — 5) Journ. Chem. Soc. [2] 1, 51. — 6) Chem. News 20, 20. — 7) Ann. Chem. Pharm. 232, 324. — 8) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 10, 469; 8. — 9) Ibid. — 10) H = 1. J = 126,53.



Cronstedt's Ansichten wurden nicht von allen Chemikern angenommen; aber 1775 erschien Bergman's Arbeit über das Nickel, in welcher er nachwies, dass das Nickel, welches Cronstedt nur im unreinen Zustande erhalten hatte, bestimmt ein neues Metall sei.

Das Nickel kommt in der Natur fast stets zusammen mit Kobalt vor; seine wichtigsten Erze sind ausser den schon beim letzteren erwähnten: Kupfernickel oder Nickelin, NiAs, Arsennickelglanz, $Ni(AsS)_2$, Antimonnickel, NiSb, Nickelblende, NiS, Kobaltnickelkies, $(NiCoFe)_3S_4$, Eisennickelblende, (NiFe)S, Nickelblüthe, $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, Rewdanskit, $(NiFeMg)_3Si_2O_7 + 2H_2O$, Garnierit, $2(NiMg)_5Si_4O_{13} + 2H_2O$, u. s. w. Nickel kommt auch öfters im Magnetkies vor; der von Gap Mine in Pennsylvanien enthält 5,6 Proc. und wird auf Nickel verarbeitet. Dass dieses Metall ein charakteristischer Bestandtheil des Meteoreisens ist, wurde schon erwähnt; es wurde darin zuerst von Proust 1799 nachgewiesen; auch in der Sonne ist es enthalten.

(507) Die Gewinnung von metallischem Nickel geschah früher ausschliesslich durch Röst- und Schmelzoperationen, durch welche Nickel, Kobalt und Kupfer als Arsenide und Sulfide in einem Stein oder Speise angesammelt und das Eisen durch Verschlackung abgeschieden wurde. Auf diese Weise kann man beispielsweise nickel- und kupferhaltige Magnetkiese verarbeiten, indem man dieselben röstet und dann in scharfgehenden Schachtöfen auf Rohstein verschmilzt, der nunmehr in Flammöfen oder auch im Converter unter Verbrennung von Eisen und Schwefel zu einer Verbindung von Kupfer und Nickel concentrirt werden kann, wenn man nicht einen noch schwefelhaltigen Spurstein zu machen vorzieht, der dann auf nassem Wege verarbeitet wird.

Gegenwärtig werden grosse Mengen canadischer Magnetkiese so verarbeitet und die entstehende Nickelkupferverbindung durch ein eigenthümliches Verfahren zerlegt, welches Thompson erfunden hat. Es besteht in wiederholtem Schmelzen mit Glaubersalz und Auslaugen, wodurch sich schliesslich ein reines Schwefelnickel neben Gemischen von Schwefelkupfer, Schwefelnatrium und Schwefeleisen bildet, aus welchem durch Rösten reines Nickeloxyd gewonnen wird, das man augenblicklich an die Panzerplattenwerke zur Herstellung von Nickelstahl abgiebt.

Die in Vorschlag gebrachte Elektrolyse der obigen Nickelkupferverbindung ist wohl ausführbar und würde darin bestehen, mit löslichen Anoden aus Nickelkupfer bei schwacher Spannung so lange Kupfer auszuscheiden, bis sich die Lauge grossentheils in Nickelsulfatlauge verwandelt hat, dann mit unlöslichen Anoden den Rest des Kupfers auszufällen und schliesslich nach Einhängen von Nickelblech das Nickel für sich ebenfalls mit unlöslichen Anoden oder bei hoher Spannung von über zwei Volts niederzuschlagen. Ob die Methode rentabel ist, muss indess erst erprobt werden.

Durch einfaches Schmelzen mit Quarzsand erhält man Smalte und eine kobaltfreie Speise, welche durch Rösten unreines Nickeloxyd liefert, das man mit Kohle reduciren kann.

Ein reineres Product wird durch Scheidung auf nassem Wege erhalten; man stellt ebenfalls zuerst einen Stein, welcher reich an Nickel und Kobalt ist, dar, röstet ihn und löst die Oxyde in Salzsäure oder Schwefelsäure auf. Enthält die Lösung Ferrosalze, so oxydirt man mit Chlorkalk und fällt das Eisen durch Zusatz von Kalk oder Kreide und das Kupfer dann mit Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid. Hierauf scheidet man das Kobalt durch Chlorkalk ab, schlägt aus der klaren Lösung das Nickel durch Kalkmilch oder Soda als Hydroxyd oder Carbonat nieder, glüht und reinigt den feingemahlenen Rückstand durch Behandeln mit Salzsäure, welche Kalk und Calciumcarbonat auflöst. Ist Calciumsulfat vorhanden, so erhitzt man das unreine Oxyd mit Dampf und setzt Sodalösung in solcher Menge hinzu, dass nach viertelstündigem Kochen noch ein Ueberschuss vorhanden ist. Man wäscht dann das Natriumsulfat mit Wasser und das Calciumcarbonat mit verdünnter Salzsäure aus.

Kobalt und Nickel können auch dadurch getrennt werden, dass man zu der concentrirten Lösung ihrer Sulfate Ammoniumsulfat und etwas Schwefelsäure fügt, wodurch sich schwerlösliches Ammoniumnickelsulfat ausscheidet, das in Thonröhren erhitzt wird, um Ammoniumsulfat zu verflüchtigen, welches bei späteren Operationen wieder verwendet wird. Das zurückbleibende Nickelsulfat kann man durch Rösten mit etwas Kohle fast vollständig in Oxyd überführen; die letzten Spuren von Schwefel entfernt man durch Glühen mit Soda und Salpeter und Auswaschen des Rückstandes.

Das Oxyd wird oft für technische Zwecke in würfelförmige, auch in cylindrische Blöcke, Stücke gepresst, welche man, mit grobem Kohlenpulver gemischt, glüht, wobei die Reduction von aussen nach innen fortschreitet, indem das Metall etwas Kohlenstoff aufnimmt. Die Reduction geschieht gewöhnlich in Thontiegeln, welche auf der Sohle eines Flammofens stehen, oder man wendet den von Künzel[1]) construirten, ununterbrochen arbeitenden Ofen an.

Derselbe ist ebenfalls ein Flammofen, welcher aus einem Feuerraum und Reductionsraum besteht. Im letzteren befinden sich sechs oben und unten offene Röhren aus feuerfestem Thon, welche durch entsprechende Oeffnungen in dem oberen Gewölbe und der Sohle gehen; ausserdem enthält er noch Muffeln, in welchen das Nickelhydroxyd calcinirt wird. Die Thonröhren ruhen auf Eisenröhren unterhalb des Ofens, welche auf Eisenplatten so aufsitzen, dass eine Oeffnung bleibt. Die Röhren werden mit dem Gemisch von Oxyd und Kohle gefüllt, und

[1]) Ber. Entw. chem. Industr. 1, 866.

das reducirte Metall von Zeit zu Zeit unten abgezogen, während oben eine neue Charge aufgegeben wird.

Der Garnierit, welcher neben dem Numeït reichlich in Neucaledonien vorkommt, enthält kein Kobalt; man gewinnt daraus Nickel in verschiedener Weise. Eine von Christofle angegebene Methode verläuft, indem man das Mineral mit Salzsäure behandelt und aus der Lösung mit Oxalsäure Nickeloxalat fällt, oder durch Zusatz von Kalkmilch erst Eisenoxyd und Alaunerde entfernt und das Nickel dann durch ein Gemenge von Chlorkalk und Kalkmilch als Oxyd niederschlägt, welches, wie das Oxalat, dann zu Metall reducirt wird. Eine andere Methode bestand darin, analog wie beim Eisen, das Erz mit Flussmitteln in einem Schachtofen zu reduciren und ein roheisenartiges Rohnickel zu gewinnen, das Graphiteinschlüsse enthielt und nun in Frischapparaten, den Puddelöfen nachgebildet, raffinirt wurde, wobei indessen viel Nickel in die Schlacken ging. Auch Converter sollen hierzu benutzt worden sein. Das geschmolzene Metall absorbirte Sauerstoff, und das gebildete Oxyd machte es spröde, so dass es sich nicht hämmern oder walzen liess. Wie Fleitmann gefunden hat, kann man dieses durch Zusatz einer kleinen Menge von Magnesium verhindern. Auch wenn man Nickeloxyd mit 3 Proc. Braunstein mischt und dann reducirt, erhält man ein oxydfreies Metall, indem das gebildete Mangan schliesslich oxydirt wird und in die Schlacke übergeht. Zurückbleibende Spuren von Mangan sind unschädlich. Die Garnieritverarbeitung geschieht heute meist in Europa und auf nassem Wege, selten durch Schmelzen und dann unter Schwefelung, um kein Nickel in die Schlacken zu führen. Aus dem Schwefelnickel macht man dann durch Rösten Oxyd.

Zur Darstellung von chemisch reinem Nickel durch elektrolytische Zersetzung einer Nickellösung verfährt man analog, wie beim Kobalt angegeben wurde.

Das käufliche Nickel enthält Kohlenstoff und gewöhnlich kleine Mengen von Kobalt, Kupfer, Eisen und andere Beimischungen. Um das reine Metall darzustellen, kann man das oxalsaure Salz bei Luftabschluss glühen und in einem doppelten Kalktiegel schmelzen (Deville) oder das Chlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reduciren.

(508) Nickel ist ein stark glänzendes, silberweisses Metall mit stahlgrauem Stich, welches sehr hart und politurfähig ist und sich leicht zu dünnen Platten auswalzen und zu Draht ausziehen lässt. Es hat das specif. Gew. 8,9, ist schmiedbar und schweissbar, wird beim Biegen heiss und zeigt zackigen Bruch. Das kohlenstoffhaltige ist weniger dehnbar, aber leichter schmelzbar, als das reine Metall, welches bei etwas niedrigerer Temperatur schmilzt als Eisen und Kobalt.

Nickel oxydirt sich schwierig beim Glühen an der Luft, und ein mit Kohle verbundener Nickeldraht brennt in Sauerstoff nur kurze Zeit

unter Funkensprühen (Berzelius). Bei Glühhitze zersetzt es Wasserdampf sehr langsam unter Bildung von Monoxyd (Regnault), und in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst es sich im compacten Zustande ebenfalls nicht schnell. Verdünnte Salpetersäure dagegen löst es rasch; taucht man es aber in concentrirte Salpetersäure, so wird es passiv, wie Eisen (Deville).

Nickel wird vom Magneten angezogen und kann leicht selbst magnetisch gemacht werden. Es lässt sich mit Stahl oder Eisen zusammenschweissen. Diese Eigenschaft benutzt man, um Platten darzustellen, welche auf beiden Seiten mit Nickel überzogen sind, und die man für Küchengeräthe u. s. w. benutzt. Dieselben können nicht schädlich wirken, wie solche aus Kupfer und sind härter als letztere. Man wendet auch daraus oder aus reinem Nickel gefertigte Schalen im Laboratorium an, da sie von Alkalien nur wenig angegriffen werden, und darin denen von Platin gleich stehen, während sie billiger und härter als solche von Silber sind. Nur stark concentrirte Laugen greifen Nickel an [1]).

Die galvanische Vernickelung, welche zuerst angewendet wurde, um Feuerwaffen vor Rost zu schützen, benutzt man jetzt zum Ueberziehen von Maschinentheilen, Schlössern, Schlüsseln, Kaminverzierungen, chirurgischen Instrumenten und anderen feineren Eisen- und Stahlwaaren. Zur Darstellung der Vernickelungsflüssigkeit sind die verschiedenartigsten Vorschläge gemacht worden; ein zweckmässiges Bad bildet eine Lösung von reinem Nickelammoniumsulfat, welche bei 20 bis 25° gesättigt ist, die sich, wenn man reines Nickel als positive Elektrode benutzt, von selbst ergänzt und eine dünne, aber sehr haltbare Schicht von chemisch reinem Nickel giebt, das in der Luft fast unveränderlich ist [2]).

(509) Legirungen des Nickels. Noch 1824 gab Thénard in seinem „Traité de chimie" an, von Nickel werde kein Gebrauch gemacht, obgleich schon 1776 Engeström gefunden hatte, dass das chinesische Packfong eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel ist. Packfong heisst eigentlich Pack-Tong oder weisses Kupfer, und Tong-Pack bedeutet wohl dasselbe, wurde aber in Europa auf Messing bezogen und zu Tomback verdorben, wie auch sonst ausländische Namen von Metallen und Legirungen irrig angewandt wurden.

Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde bei Suhl im Hennebergischen eine weisse Metalllegirung aus alten Kupferschlacken dargestellt; Brandes zeigte dann 1823, dass dieses Weisskupfer hauptsächlich aus Kupfer und Nickel besteht, und von da erhielt die Fabrikation nickelhaltiger Legirungen, welche Neusilber oder Ar-

---

[1]) Dittmar, Journ. Chem. Ind. 1884, S. 303. — [2]) Ber. Entw. chem. Industr. 1, 874.

gentan genannt wurden, grössere Verbreitung. Einen weiteren Aufschwung erhielt die Nickelindustrie durch die Anwendung von Kupfernickellegirungen für Scheidemünzen, welche zuerst in der Schweiz 1850 eingeführt wurden. Dieselben sollen in den 20-, 10- und 5-Centimestücken je 15, 10 und 5 Proc. Silber auf durchgängig 10 Proc. Nickel und 12,5 Proc. Zink enthalten und der Rest aus Kupfer bestehen; diese Gehalte sind aber nicht constant, da sich beim Schmelzen mehr oder weniger Zink verflüchtigt. 1856 wurde in den Vereinigten Staaten eine gelbliche, aus 12 Proc. Nickel und 88 Proc. Kupfer bestehende Legirung für die Prägung von 1-Centstücken eingeführt, und 1860 begann in Belgien die Darstellung von Nickelmünzen aus einer Legirung von 25 Proc. Nickel und 75 Proc. Kupfer, welche 1866 auch in Nordamerika zur Prägung der 5- und 10-Centstücke adoptirt wurde, sowie 1872 in Brasilien und 1873 in Deutschland für die 5- und 10-Pfennigstücke, wodurch der Preis des Nickels plötzlich bedeutend stieg.

Sehr merkwürdig ist, dass eine von Flight[1]) analysirte bactrische Münze des Königs Euthydemos aus dem zweiten Jahrhundert v. Chr. eine ähnliche Zusammensetzung hat; derselbe fand:

Kupfer	77,58
Nickel	20,04
Kobalt	0,54
Eisen	1,05
Zinn	0,04
Silber	Spur
Schwefel	0,09
	99,34.

Die Nickelmünzen haben den Vortheil, dass sie bei kleinem Gewicht einen ziemlich hohen Werth besitzen und wegen ihrer Härte sich nur langsam abnutzen; sie erfordern daher zur Prägung sehr kräftige Maschinen und dieses, sowie die Schwierigkeiten, welche sich der Darstellung einer gleichmässigen Legirung, die längere Erfahrung erfordert, entgegenstellen, bilden die beste Garantie gegen Falschmünzerei. Die Legirung absorbirt nämlich beim Schmelzen ziemliche Mengen von Gasen und zwar um so mehr, je höher die Temperatur und der Gehalt an Nickel ist. Künzel fand, dass wenn man 80 Thle. Kupfer und 20 Thle. Nickel in einem damit zur Hälfte gefüllten Tiegel bei Weissgluth schmilzt und rasch abkühlt, der Inhalt emporsteigt und über den Tiegel ausfliesst. Granulirt man eine Kupfernickellegirung in Wasser, so erhält man oft hohle Kugeln, welche manchmal so dünn sind, dass sie auf Wasser schwimmen[2]).

[1]) Pogg. Ann. 139, 507. — [2]) Ber. Entw. chem. Industr. 1, 867.



(510) Neusilber ist eine Legirung von Kupfer, Nickel und Zink, welche man in verschiedenen Verhältnissen zusammenschmilzt. Gewöhnlich nimmt man 5 Thle. Kupfer, 2 Thle. Nickel und 2 Thle. Zink, welche eine dem zwölflöthigen Silber ähnliche Legirung geben; in Sheffield nimmt man dafür 8 Thle. Kupfer, 3,5 Thle. Zink und 3 Thle. Nickel; weniger Nickel giebt eine für gewöhnliche Zwecke dienende, gelbliche Legirung, mehr Nickel dagegen eine solche, welche fast silberweiss und sehr politurfähig ist. Zusatz von 2,5 Proc. Eisen macht es weisser, aber auch härter und spröder. Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger Sorten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kupfer . . .	40,4	26,3	54,0	63,34	62,40	62,63	57,4
Zink	25,4	36,8	28,0	17,01	22,15	26,05	25,0
Nickel	31,6	36,8	18,0	19,13	15,05	10,85	13,0
Eisen	2,6	—	—	Spur	Spur	Spur	3,0
	100,0	99,9	100,0	99,48	99,60	99,53	98,4

1. ist chinesisches Packfong (Fyfe), 2. desgleichen (Kefferstein), 3. deutsches Neusilber (Bolley), 4. bis 6. verschiedene Sorten von Sheffield (Louyet), und 7. eine äusserst elastische Legirung, welche zu den Rähmchen für die Buchdruckerpresse benutzt wird.

Bei der Darstellung von Neusilber schmilzt man gewöhnlich Zink mit der Hälfte des Kupfers, welches rein sein muss, zusammen und giesst in dünne Platten aus. Die andere Hälfte des Kupfers wird dann mit dem Nickel unter einer Kohlendecke zusammengeschmolzen und die Kupferzinklegirung zugesetzt. Die Legirung hat nach dem Erstarren ein krystallinisches Gefüge, welches man zerstört, indem man das Neusilber jedesmal vor dem Hämmern und Walzen glüht und erkalten lässt. Hat es einmal das krystallinische Gefüge verloren, so lässt es sich wie Messing bearbeiten, ist aber härter und zäher, lässt sich gut schmieden, zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen. Man benutzt es daher zu den mannigfaltigsten Gegenständen, da es wohlfeiler als Silber ist und weniger leicht anläuft; dagegen wird es von sauren Flüssigkeiten angegriffen, weshalb die zum häuslichen Gebrauche bestimmten Gegenstände gewöhnlich galvanisch versilbert werden. Manchem Neusilber wird auch etwas Zinn oder Blei zugesetzt. Durch Zusatz von 1 bis 2 Proc. Wolfram erhält man eine Legirung, die Platinoïd genannt wird. Dasselbe ist kaum von Silber zu unterscheiden und widersteht der Einwirkung von Luft noch besser als das gewöhnliche Neusilber.

Oxyde des Nickels.

(511) Nickelmonoxyd, NiO, auch Nickeloxyd oder Nickeloxydul genannt, findet sich als Bunsenit bei Johanngeorgenstadt in Sachsen

in durchsichtigen, pistaziengrünen, regelmässigen Octaëdern vom specif. Gew. 6,398. Künstlich erhält man es durch heftiges Glühen des Hydroxyds, Carbonats oder Nitrats als rein grünes Pulver (Russell), welches beim starken Erhitzen sich tief gelb färbt, und beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe annimmt (Zimmermann).

Glüht man das Borat mit Kalk im Porcellanofen und behandelt die Masse mit Salzsäure, so bleibt Nickelmonoxyd in grünen Würfeloctaëdern zurück, welche das specif. Gew. 6,8 haben (Ebelmen), während, wenn man das Metall in Wasserdampf glüht, sich hell olivengrüne Kryställchen des Oxyds bilden.

Wie bei Chlorkalk schon erwähnt wurde, benutzt man Nickeloxyd zur Darstellung von Chlor [1]).

Nickelhydroxyd, $Ni(OH)_2$, erhält man durch Fällen eines Nickelsalzes mit Kali- oder Natronlauge als apfelgrünen Niederschlag. In Ammoniak löst es sich mit blauer Farbe und scheidet sich daraus beim Kochen als grünes Krystallpulver aus.

Nickelsesquioxyd oder Nickelperoxyd, Ni_2O_3, ist ein schwarzes Pulver, welches man durch gelindes Erhitzen des Nitrats oder Carbonats an der Luft erhält. Es löst sich in Schwefelsäure und Salpetersäure unter Entwickelung von Sauerstoff, in Salzsäure unter Freiwerden von Chlor und in Ammoniak unter Stickstoffentbindung auf:

$$3\,Ni_2O_3 + 2\,NH_3 + 3\,H_2O = 6\,Ni(OH)_2 + N_2.$$

Leitet man Chlor durch in Wasser aufgeschwemmtes Hydroxyd, so erhält man Nickelperhydroxyd, $Ni_2(OH)_6$:

$$3\,Ni(OH)_2 + Cl_2 = NiCl_2 + Ni_2(OH)_6.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch als schwarzer Niederschlag, wenn man die Lösung eines Nickelsalzes mit einem alkalischen Hypochlorit erwärmt. Nach dem Trocknen bildet es eine schwarze Masse mit glänzendem, muscheligem Bruch; gegen Säuren und Ammoniak verhält es sich wie das Sesquioxyd.

Salze des Nickels.

(512) Dieselben leiten sich vom Monoxyd ab und sind, wenn wasserfrei, gewöhnlich gelb gefärbt; im wasserhaltigen Zustande haben sie eine apfelgrüne bis smaragdgrüne Farbe, wenn die Säure farblos ist. Die löslichen normalen reagiren schwach sauer, schmecken süsslich herb und metallisch und wirken brechenerregend.

Nickelchlorid, $NiCl_2$. Fein vertheiltes Nickel verbrennt, wenn es in trockenem Chlorgas schwach geglüht wird, mit starkem Glanz zu gelben, dem Musivgold ähnlichen Schuppen. Dampft man eine

[1]) Mond, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, Ref. 752.



Lösung des Oxyds oder Carbonats in Salzsäure zur Trockne ein, so erhält man das wasserfreie Chlorid als gelbe, erdige Masse, welche sich wieder in Wasser unter Erhitzung löst und beim längeren gelinden Glühen an der Luft unter Entweichen von Chlor in das Oxyd verwandelt wird; bei Luftausschluss dagegen kann es sublimirt werden, wobei man es ebenfalls in goldglänzenden Blättchen erhält, welche nur durch längeres Kochen mit Kalilauge vollständig in das Hydroxyd verwandelt werden; an der Luft färbt es sich nach und nach durch Aufnahme von Wasser hellgrün und ist dann leicht in Wasser löslich.

Aus der concentrirten Lösung erhält man das Salz $NiCl_2 + 6 H_2O$ in kurzen, sechsseitigen Säulen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Wasserfreies Nickelchlorid absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak und schwillt zu einem weissen Pulver mit schwach violettem Stich auf, welches die Zusammensetzung $(NH_3)_6NiCl_2$ hat; dieselbe Verbindung erhält man in blauen Octaëdern durch Auflösen des Chlorids in Ammoniak und Erkalten; das Salz giebt an der Luft rasch Ammoniak ab, ist leicht in Wasser, aber wenig in starkem Ammoniak löslich[1]).

Nickelbromid, $NiBr_2$. Nickelfeile absorbirt beim Erhitzen Bromdampf, und beim Glühen unter Luftabschluss sublimirt das Bromid in goldglänzenden Blättchen. An der Luft zerfliesst es; die Lösung, die man auch durch Digeriren des Metalles mit Brom und Wasser oder Auflösen des Oxyds in Bromwasserstoffsäure erhält, liefert beim Verdunsten grüne, zerfliessliche Nadeln von $NiBr_2 + 3 H_2O$.

Nickeljodid, NiJ_2. Wenn man durch Wasserstoff reducirtes Nickelpulver mit Jod erhitzt oder Nickelhydroxyd in Jodwasserstoff löst, zur Trockne verdampft und bei Luftabschluss glüht, so sublimirt das Jodid in eisenschwarzen, glänzenden Blättchen. Die zur Syrupsdicke eingedampfte Lösung liefert blaugrüne, sehr zerfliessliche Säulen von $NiJ_2 + 6 H_2O$.

Nickelfluorid, NiF_2, erhält man durch Auflösen des Hydroxyds oder Carbonats in Flusssäure und Eindampfen in blassgrünen Krystallen, $NiF_2 + 3 H_2O$, welche von kochendem Wasser zersetzt werden unter Bildung eines unlöslichen, hellgrünen Oxyfluorids.

Zur Darstellung von wasserfreiem Nickelfluorid verfährt man, wie beim Kobaltfluorid angegeben wurde. Dasselbe bildet grüne, prismatische Krystalle vom specif. Gew. 4,63, welche in Wasser sehr schwer löslich sind (Poulenc[2]).

---

[1]) Ueber Verbindungen des Nickelchlorids (und des Kobaltchlorids) mit organischen Basen vergl. Reizenstein, Ann. Chem. Pharm. **282**, 267 und Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**, 254. — [2]) Compt. rend. **114**, 14. Poulenc stellte durch Einwirkung von Fluorkalium auf wasserfreie Chloride auch Doppelsalze dar (Compt. rend. **114**, 746).



(513) Nickelsulfat, $NiSO_4$, wurde zuerst im reinen, krystallisirten Zustande 1775 von Bergman erhalten; zu seiner Darstellung löst man Nickel, das Hydroxyd oder Carbonat in verdünnter Schwefelsäure auf. Aus der Lösung, welche überschüssige Säure enthält, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur das Salz $NiSO_4 + 6 H_2O$ in harten, bläulichen, tetragonalen Pyramiden; zwischen 50 bis 70° dagegen erhält man weniger harte, grüne, monokline Krystalle von gleicher Zusammensetzung welche bei gewöhnlicher Temperatur bläulich und undurchsichtig werden.

Krystallisirt man das tetragonale Salz aus reinem Wasser bei 15 bis 20° um, so erhält man grüne, rhombische, mit Bittersalz isomorphe Prismen von $NiSO_4 + 7 H_2O$; dasselbe Salz kommt als Nickelvitriol oder Morenosit entweder krystallisirt oder in faserigen Massen, sowie als Auswitterung mit anderen Nickelerzen vor.

Die krystallisirten Nickelsulfate hinterlassen beim Erhitzen über 109° das Salz $NiSO_4 + H_2O$ als Pulver, welches über 280° in das gelbe, wasserfreie Salz übergeht.

100 Thle. Wasser lösen (Tobler):

bei	2°	16°	23°	41°	50°	60°	70°
$NiSO_4$ . .	30,4	37,4	41,0	49,1	52,0	57,2	61,9.

Das wasserfreie Sulfat verschluckt Ammoniak unter starker Erhitzung und schwillt dabei zu einem violettweissen Pulver von $(NH_3)_6NiSO_4$ auf. Beim Auflösen des Sulfats in starker Ammoniakflüssigkeit und Abkühlen oder Verdunsten über Schwefelsäure erhält man durchsichtige, dunkelblaue, quadratische Säulen von $(NH_3)_4NiSO_4 + 2 H_2O$.

Ammoniumnickelsulfat, $(NH_4)_2SO_4 + NiSO_4 + 6 H_2O$, wird bei der galvanischen Vernickelung benutzt und erhalten, indem man möglichst arsen- und kupferfreies Nickel in verdünnter Schwefelsäure löst und die saure, concentrirte Lösung in eine Ammoniumsulfatlösung eingiesst. Der Krystallbrei wird mit etwas kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Salz bildet monokline, kurze Prismen.

100 Thle. Wasser lösen (Link):

bei	3,5°	16°	20°	30°
$(NH_4)_2SO_4 + NiSO_4$ . . .	1,8	5,8	5,9	8,3
bei	40°	50°	68°	85°
$(NH_4)_2SO_4 + NiSO_4$ . . .	11,5	14,4	18,8	28,6.

In einer angesäuerten Lösung von Ammoniumsulfat ist es fast unlöslich (Thomson).

Nickelnitrat, $Ni(NO_3)_2 + 6 H_2O$, krystallisirt in grünen, monoklinen Tafeln, welche sich in 2 Thln. kaltem Wasser lösen, in trockener Luft etwas verwittern, in feuchter zerfliessen und auch in Alkohol löslich sind.

Nickelnitrit, $Ni(NO_2)_2$, erhält man in Lösung durch Zersetzung des Sulfats mit Baryumnitrit; es ist eine sehr unbeständige Verbindung, welche mit Kaliumnitrit ein leicht lösliches Doppelsalz, $4KNO_2 + Ni(NO_2)_2$, bildet, das man in bräunlichrothen Octaëdern erhält, wenn man eine concentrirte Lösung des Nitrats mit überschüssigem Kaliumnitrit versetzt. Auf Zusatz von Kaliumnitrit zu einer Nickellösung, welche ein Calciumsalz enthält, entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von $2KNO_2 + Ca(NO_2)_2 + Ni(NO_2)_2$, welcher grosse Aehnlichkeit mit Kaliumkobaltnitrit hat. Enthält eine Lösung hinreichend Calcium neben Nickel und Kobalt, so fällt Kaliumnitrit letztere Metalle vollständig aus, was bei der Trennung der beiden Metalle zu berücksichtigen ist.

Die Phosphate des Nickels sind in Wasser unlöslich und in Mineralsäuren mehr oder weniger löslich; ähnlich verhalten sich die Arsenate, von welchen einige als Mineralien vorkommen.

(514) Nickelsilicate kommen ebenfalls in der Natur vor; von diesen ist der Rewdanskit am wichtigsten; derselbe, welcher in Rewdansk im Ural auf Nickel verarbeitet wird, ist ein erdiges Mineral, das der Hauptsache nach aus $(NiFeMg)_3Si_2O_7 + 2H_2O$ besteht und gegen 18 Proc. Nickel enthält.

Ein ähnliches Erz, der Garnierit, $2(NiMg)_5Si_4O_{13} + 2H_2O$, welches neuerdings in Neucaledonien gefunden wurde und in Frankreich auf Nickel verarbeitet wird, enthält 24 Proc.

Nickelcarbonat, $NiCO_3$, erhält man durch Erhitzen einer Nickelchloridlösung mit Calciumcarbonat auf 150° in hellgrünen, mikroskopischen Rhomboëdern. Lässt man ein Gemisch von Nickelnitrat mit einer mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung von Natriumbicarbonat bei Winterkälte stehen, so bilden sich mikroskopische, monokline Krystalle von $NiCO_3 + 6H_2O$, die beim Erwärmen leicht Wasser abgeben. Durch Fällen von Nickellösungen mit kohlensauren Alkalien erhält man basische Salze von wechselnder Zusammensetzung als hellgrüne Niederschläge.

Nickelcyanid, $Ni(CN)_2$, ist ein apfelgrüner Niederschlag, welcher sich leicht in einem Ueberschusse von Kaliumcyanid auflöst, indem sich das krystallisirbare Doppelsalz $Ni(CN)_2 + 2KCN$ bildet, das von verdünnten Säuren unter Abscheidung von Nickelcyanid wieder zersetzt wird.

Nickel und Kohlendioxyd.

L. Mond erhielt, gemeinschaftlich mit C. Langer und F. Quincke[1]), gelegentlich von Versuchen, um mit Hülfe von Kobalt oder Nickel Kohlen-

[1]) The Chem. Trade Journ. 1890, 6, 412. Chemical Society 1890. Zeitschrift f. phys. Chemie 1891, 8, 150.

oxydgas aus Generatorgasen zu entfernen, das Nickeltetracarbonyl, $Ni(CO)_4$, in Form einer farblosen Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,3185 (17° C.) und Siedepunkt 43° (751 mm Druck), welche bei —25° zu einer krystallinischen Masse erstarrt und bei 180° in Ni und CO zerfällt. Das Nickeltetracarbonyl ist in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich und gegen verdünnte Säuren und Alkalien beständig. Zur Darstellung der Verbindung verfährt man analog wie zur Darstellung des Kobalttetracarbonyls. In Berührung mit der atmosphärischen Luft oxydirt sich das Nickelkohlenoxyd langsam unter Abscheidung von Nickelhydroxyd. Mond und Nasini stellen für das Nickeltetracarbonyl, auf Grund der Molecularrefraction, die Formel

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ & \| & \\ CO = & Ni & = CO \\ & \| & \\ & CO & \end{array}$$

auf, während A. J. Ferreira da Silva (Bull. Soc. Chim., Paris, 15, 835) die Formel:

$$\underbrace{CO.CO.CO.CO}_{Ni}$$

annimmt, entsprechend den Eisenverbindungen:

$$\underbrace{CO.(CO)_3.CO}_{Fe} \quad \text{und} \quad \underbrace{CO.(CO)_5.CO}_{Fe-Fe}.$$

Hiernach sind diese Verbindungen als Polymerisationsproducte des Kohlenoxyds mit den Metallen anzusehen, was mit der Bildungsweise und den Reactionen der Verbindungen in Einklang zu bringen ist[1]).

Nickel und Schwefel.

(515) Nickelmonosulfid, NiS, kommt als Nickelblende oder Haarkies, selten in messinggelben Rhomboëdern, gewöhnlich in feinfaserigen oder strahligen Massen vor. Erhitzt man Nickel mit Schwefel über dessen Schmelzpunkt, so entsteht dieselbe Verbindung unter Feuererscheinung als speisgelbe, spröde Masse, welche nicht in Salzsäure und Schwefelsäure, aber in Salpetersäure und Königswasser löslich ist.

Aus Lösungen von Nickelsalzen fällt Ammoniumsulfid braunschwarzes, wasserhaltiges Schwefelnickel, welches schwierig in Salzsäure löslich ist. In wässerigem Ammoniak, Ammoniumsulfid und anderen Alkalisulfiden löst es sich etwas mit brauner Farbe und fällt wieder beim Aussetzen an der Luft oder auf Zusatz von Essigsäure nieder; im feuchten Zustande oxydirt es sich langsam an der Luft. Erhitzt man eine Lösung eines Nickelsalzes mit Natriumthiosulfat, so erhält man das Monosulfid als dichten, schwarzen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag, welcher von kochender Salzsäure nicht angegriffen wird.

---

[1]) Ueber die Metallcarbide und ihre Verwendung vergl. F. B. Ahrens (Stuttgart 1896, Verlag von F. Enke).

Setzt man frisch gefälltes und mit warmem Wasser ausgewaschenes Schwefelnickel in feuchtem Zustande und in dünnen Schichten der Luft aus, so entsteht nach 24 bis 48 Stunden eine apfelgrüne Masse, aus welcher heisses Wasser neutrales Nickelsulfat mit kleinen Antheilen von Schwefelnickel extrahirt. Der in Wasser unlösliche, in verdünnter Salzsäure lösliche Rückstand besteht aus Nickelsubsulfat von der Zusammensetzung $NiSO_4 + 6NiO$[1]).

Kobaltnickelkies oder Siegenit, $(NiCoFe)_3S_4$, bildet hell stahlgraue Krystalle des regelmässigen Systems und kommt auch in derben oder körnigen Massen vor; er ist ein wichtiges Nickelerz, welches sich an verschiedenen Orten findet, in mächtigen Massen besonders in der Grotte La Motte in Missouri; das dortige Erz enthält 30 Proc. Nickel (Genth).

Nickeldisulfid, NiS_2, erhält man durch heftiges Glühen eines Gemisches von Nickelcarbonat, Kaliumcarbonat und Schwefel und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser als ein zartes, eisengraues Pulver.

Nickel und Phosphor.

(**516**) Phosphor und Nickel verbinden sich bei Glühhitze zu der Verbindung P_2Ni_5, welche auch entsteht, wenn man Nickel mit Phosphorsäure und Kohlenpulver zusammenschmilzt; es ist eine silberweisse, spröde, krystallinische, nicht magnetische Masse, welche leichter als Nickel schmilzt.

Leitet man Phosphordampf über glühendes Nickel, so erhält man die Verbindung P_2Ni_3 als weissgraue, krystallinische Masse. Beide Phosphide lösen sich nicht in Salzsäure, aber leicht in Salpetersäure.

Setzt man zu einer kochenden, phosphorhaltigen Kalilösung eine Auflösung von Nickelchlorid und etwas Weinsäure, um die Fällung von Hydroxyd zu verhindern, so bildet sich ein tiefschwarzer Niederschlag von P_2Ni_4, welcher von Salzsäure langsam und von verdünnter Salpetersäure rasch gelöst wird (R. Schenk).

Nickel und Arsen.

(**517**) Diese beiden Elemente schmelzen leicht zu spröden Legirungen zusammen, von denen einige als Mineralien vorkommen, wie Niccolit oder Kupfernickel, AsNi, welcher gewöhnlich in derben, nierenförmigen oder baumartigen Massen, seltener in hexagonalen Pyramiden auftritt, eine hell kupferrothe Farbe hat und ein wichtiges Nickelerz ist, das sich an verschiedenen Orten in Europa und Amerika findet. Mit ihm kommt Chloanthit oder Weissnickelkies, $(NiCoFe)As_2$, in zinnweissen bis stahlgrauen Massen vor.

---

[1]) P. de Clermont, Compt. rend. **117**, 229.



Erkennung und Bestimmung des Nickels.

(518) Nickel wird von allen anderen Metallen wie Kobalt getrennt[1]); sind beide vorhanden, so benutzt man zur qualitativen wie quantitativen Trennung das verschiedene Verhalten ihrer Cyanverbindungen und löst die Sulfide in wenig Königswasser, neutralisirt die Lösung mit Natronlauge, setzt einen Ueberschuss von Kaliumcyanid zu und kocht einige Minuten, um Kaliumkobalticyanid zu bilden. Säuert man dann schwach mit Salzsäure an und die Flüssigkeit bleibt klar, so ist nur Kobalt vorhanden; entsteht dagegen ein Niederschlag, so ist er, wenn nur Nickel vorhanden ist, reines Nickelcyanid; sind aber beide Metalle gegenwärtig, so fällt je nach ihren Mengenverhältnissen entweder Nickelkobalticyanid oder ein Gemisch desselben mit Nickelcyanid aus. Im letzteren Falle wird demnach Nickel und Kobalt vollständig gefällt.

Wenn man die mit Natronlauge versetzte Lösung von Kaliumnickelcyanid und Kaliumkobalticyanid in der Kälte mit Chlor behandelt, so wird nur das Nickel als schwarzes Peroxyd gefällt; dasselbe findet statt, wenn man zu der Flüssigkeit Natriumhypochlorit fügt.

Versetzt man die Lösung der Cyanide mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd und kocht, so wird alles Nickel als Cyanid und Hydroxyd niedergeschlagen. Der ausgewaschene Niederschlag hinterlässt beim Glühen reines Nickeloxyd. Das Filtrat wird mit Salpetersäure neutralisirt und mit Mercuronitrat versetzt, um Quecksilberkobalticyanid zu fällen, welches durch Glühen in das Oxyd Co_3O_4 verwandelt wird, das man am besten durch Reduction mit Wasserstoff in Metall überführt und wiegt.

Eine andere Trennung des Nickels von Kobalt beruht auf Abscheidung des Kobalts als Kaliumkobaltnitrit, während Nickel in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und das Kobalt nach einem der mitgetheilten Verfahren bestimmt. Zur Bestimmung des Nickels im Filtrate fällt man dasselbe zunächst mit Natronlauge als Hydroxyd, löst nach dem Abfiltriren in Schwefelsäure und bestimmt das Metall elektrolytisch.

Die Verbindungen des Nickels geben kein Flammenspectrum; aber das Chlorid giebt ein charakteristisches, aus feinen Linien bestehendes Funkenspectrum, von welchen die folgenden die wichtigsten sind:

α 5476 β 5081 γ 4715.

Das Funkenspectrum des Metalles enthält ebenfalls viele Linien, von denen die nachstehenden am hellsten sind (Thalén):

---

1) Zur quantitativen Bestimmung des Nickels eignet sich am besten die elektrolytische Methode. Vergl. A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 154.



Im Orange 5892,0

Im Grünblau . . . { 4872,9 / 4865,3 / 4854,7.

Das Atomgewicht des Nickels ist erst in neuerer Zeit durch Clemens Winkler genau ermittelt worden. Russell[1]) fand bei einer Reihe von übereinstimmenden Versuchen, indem er das stark geglühte Monoxyd reducirte, die Zahl 58,59 und durch Bestimmung des durch Auflösen des reinen Metalles frei gewordenen Wasserstoffes 58,56[2]). Dagegen fand Schneider[3]) bei der Analyse des Oxalats 57,90, und Dumas[4]) bei der Bestimmung des Chlors im Chlorid 58,87, während Zimmermann, welcher wie Russell verfuhr, indem er reines Oxyd reducirte, ebenfalls die Zahl 58,56 fand[5]).

Cl. Winkler ermittelte das Atomgewicht durch Umsetzung von chemisch reinem Nickel mit einer Lösung von Kaliumgoldbromid, durch Auflösen desselben in Salzsäure und Bestimmung des sich entwickelnden Wasserstoffes und durch Behandeln desselben mit einem Ueberschuss von Jod und Rückmessung des nicht zersetzten Theiles. Als Mittel aus allen Versuchen ergab sich der Werth 58,7155[6]).

Von den Metallen der Eisengruppe ist das Eisen in vielen Beziehungen dem Mangan ähnlich, was zunächst in den Oxydverbindungen entsprechend den Formeln RO, R_2O_3, RO_3 hervortritt. Verbindungen der Formel RO_3 sind bei Kobalt und Nickel nicht bekannt. Die Oxydverbindungen des Eisens, in welchen das Eisen als sechswerthig angenommen wird, sind sehr beständig, während die entsprechenden Kobaltverbindungen unbeständig und Nickeloxydverbindungen nicht bekannt sind. Oxydulverbindungen sind bei allen drei Metallen bekannt, jedoch sind die Eisenoxydulverbindungen im Gegensatze zu denen des Kobalts und Nickels sehr unbeständig; sie zeigen in hohem Grade Tendenz, in Oxydverbindungen überzugehen. In den Oxydulverbindungen sind die Metalle zweiwerthig.

[1]) Journ. Chem. Soc. [2] 1, 58. — [2]) Ibid. 7, 292. — [3]) Pogg. Ann. 101, 387. — [4]) Ann. chim. phys. [3] 55, 129. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 232, 324. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 890. Zeitschr. f. ang. Chem. 4, 10462 und 8, 7894.

Gruppe der Platinmetalle.

Ruthenium,	Iridium,
Osmium,	Palladium,
Rhodium,	Platin.

Ruthenium.

Ru = 101,5.

(519) Osann glaubte 1828, im Platinerz vom Ural drei neue Metalle nachgewiesen zu haben, von welchen er eines, da es in Russland vorkommt, Ruthenium nannte. Er selbst widerrief im folgenden Jahre die Existenz eines derselben, und die der beiden anderen blieb zweifelhaft, bis 1845 Claus wirklich ein neues Metall im Platinerz entdeckte, für das er den Namen Ruthenium beibehielt, weil es in dem von Osann als Rutheniumoxyd bezeichneten Körper, welcher grösstentheils aus Kieselerde, Zirkonerde, Titanoxyd und Eisenoxyd bestand, in kleiner Menge vorkommt. Fast Alles, was wir von diesem Metall wissen, verdanken wir Claus[1]).

Ruthenium findet sich im Platinerz und im Osmiridium, sowie als Laurit oder Rutheniumsulfid, Ru_2S_3.

Von den verschiedenen Methoden zur Reindarstellung des Metalles soll die von Deville und Debray[2]) beschrieben werden, welche es in grösseren Mengen darstellten und seine physikalischen Eigenschaften genau untersuchten.

Man schmilzt rutheniumreiches Osmiridium mit Zink, behandelt den Regulus mit Salzsäure und mischt sehr innig einen Theil des fein gepulverten Rückstandes mit 3 Thln. Baryumdioxyd und 1 Thl. Baryumnitrat, erhitzt eine Stunde etwas unter den Schmelzpunkt des Silbers, zerreibt die erkaltete Masse zum feinsten Pulver und bringt dasselbe in verdünnte Salzsäure, welche sich in Flaschen mit eingeschliffenem Stopfen befindet. Man muss dabei, weil sich Dämpfe des giftigen Osmiumtetroxyds entwickeln, gut abkühlen und die Operation an einem Zugplatze vornehmen. Sobald die Einwirkung vorüber ist, setzt man 1 Thl. Salpetersäure und dann 2 Thle. Schwefelsäure zu, schüttelt gut um, lässt das Baryumsulfat absitzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand durch Umschütteln und Absetzenlassen mit Wasser und destillirt die Flüssigkeiten bis auf ein Viertel ab; das Destillat wird auf Osmium verarbeitet und der durch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 56, 257; 59, 234; Pogg. Ann. 64, 622; 65, 200. Jahresber. 1859, S. 257; 1860, S. 205; 1861, S. 320; 1863, S. 697. — [2]) Ann. chim. phys. [3] 56, 406.

Eindampfen etwas concentrirte Rückstand, mit 2 bis 3 Thln. Salmiak und etwas Salpetersäure versetzt, auf dem Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, welches halb mit Salmiak gesättigt ist, bis es farblos abläuft; es bleibt so rutheniumhaltiger Iridiumsalmiak zurück, den man glüht und das zurückbleibende Metallgemisch mit 2 Thln. Salpeter und 1 Thl. Aetzkali eine bis zwei Stunden lang im Silbertiegel zusammenschmilzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, bis die gelbe Farbe verschwindet, wobei sich Rutheniumoxyd absetzt, das noch Kieselerde und etwas Iridium und Osmium enthält. Man glüht es im Graphittiegel und schmilzt dann im Kalktiegel vor dem Knallgasgebläse. Will man es vollkommen rein erhalten, so muss es im Sauerstoffstrome so lange erhitzt werden, als sich noch Osmiumtetroxyd verflüchtigt; dann schmilzt man es mit Kali und Salpeter, löst die Masse in Wasser, sättigt mit Chlor und destillirt im Chlorstrome auf dem Wasserbade, wobei sich reines Rutheniumtetroxyd verflüchtigt, das man in Kalilauge löst und daraus durch Alkohol Rutheniumsesquioxyd fällt, welches man durch Erhitzen in Leuchtgas reducirt. Um es krystallisirt zu erhalten, schmilzt man es in einem Kohlentiegel mit der fünf- bis sechsfachen Menge reinen Zinns zusammen und behandelt die Legirung mit kochender Salzsäure, welche die Verbindung RuSn ungelöst lässt. Erhitzt man sie in einem Kohlenschiffchen im Chlorwasserstoffstrome, so bleibt krystallisirtes Ruthenium zurück [1]). In Würfeln erhält man es durch heftiges Erhitzen des krystallisirten Sulfids [2]).

Das specifische Gewicht des geschmolzenen Metalles beträgt 12,063 bei 0°, des nicht geschmolzenen 12,002 (A. Joly [3]), dasselbe ist hart und spröde wie Iridium und nach dem Osmium das am schwierigsten schmelzbare Metall dieser Gruppe; das geschmolzene Metall oxydirt sich etwas und giebt einen braunen Beschlag; beim Erkalten spratzt es wie Rhodium. Das reine Metall wird selbst von Königswasser kaum angegriffen; aber es verbindet sich mit Chlor bei Rothgluth. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter geht das Ruthen in ruthensaures Kalium über.

Ruthenium und Sauerstoff.

(520) **Rutheniummonoxyd**, RuO. Wenn man das fein vertheilte Metall wiederholt nach jedesmaligem Pulvern der Masse in Chlor glüht, so erhält man das Dichlorid als schwarze, theilweise krystallinische und in Säuren unlösliche Masse. Erhitzt man dasselbe, mit Soda innig gemischt, in einem Strome von Kohlendioxyd zum Glühen und zieht dann mit Wasser aus, so bleibt das Monoxyd als dunkelgraues Pulver zurück, das von Säuren nicht angegriffen wird.

---

[1]) Deville u. Debray, Compt. rend. 83, 926. — [2]) Deville u. Debray, ibid. 89, 587. — [3]) Compt. rend. 116, 430.



Rutheniumsesquioxyd, Ru_2O_3, entsteht, wenn man das feinvertheilte Metall im Platintiegel längere Zeit zur Rothgluth erhitzt; es ist ein schwarzes Pulver, das selbst bei Weissgluth keinen Sauerstoff verliert, aber leicht von Wasserstoff bei Glühhitze reducirt wird.

Rutheniumsesquihydroxyd, $Ru_2(OH)_6$, erhält man durch Fällen des entsprechenden Chlorids mit einem Alkali als schwarzbraunen Niederschlag, der einige Procente Alkali enthält, die sich nicht durch Waschen entfernen lassen.

Rutheniumdioxyd, RuO_2. Das Sesquioxyd nimmt beim längeren Glühen an der Luft Sauerstoff auf, aber nicht so viel, dass es in das Dioxyd übergeht, welches man beim Glühen des Sulfids bei Luftzutritt oder des Sulfats erhält. Es entsteht auch, wenn man das Metall in einer oxydirenden Atmosphäre schmilzt, wobei es mit russender Flamme unter Funkensprühen und Verbreiten eines ozonähnlichen Geruches, welcher von zugleich gebildetem Tetroxyd herrührt, verbrennt. Diese Verbindung kann daher auch leicht aus dem rutheniumreichen, in Blättchen auftretenden Osmiridium erhalten werden, das man in einem auf den Schmelzpunkt des Kupfers erhitzten Porcellanrohr mit einem Strome reiner Luft, die von allen organischen Substanzen befreit ist, behandelt. Hierbei wird es von dem zugleich gebildeten Osmiumtetroxyd mitgerissen und setzt sich in dem kälteren Theile der Röhre ab, während die sehr flüchtige Osmiumverbindung durch die Luft weiter fortgeführt wird. Es bildet kleine tetragonale Pyramiden, welche grauen Metallglanz mit grünem, blauem oder violettem Schiller zeigen, sehr hart, das specif. Gew. 7,2 haben und isomorph mit Zinnstein und Rutil sind (Rammelsberg).

Rutheniumtetrahydroxyd, $Ru(OH)_4 + 3H_2O$, erhält man durch Eindampfen des Disulfats mit Natronlauge als dunkelbraunen, alkalihaltigen Niederschlag, der zu einer rothbraunen Masse eintrocknet. Bei 300° giebt es Wasser ab und stärker erhitzt, verpufft es unter Erglühen und Bildung eines schwarzes Rauches; es löst sich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe.

Rutheniumtrioxyd, RuO_3, ist im freien Zustande nicht bekannt; es ist ein säurebildendes Oxyd, dessen Salze noch wenig untersucht sind. Das Kaliumsalz erhält man durch Schmelzen des Metalles mit Kali und Salpeter. Es löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe, schmeckt zusammenziehend wie Gerbsäure und färbt organische Körper schwarz.

Rutheniumperoxyd, Ru_2O_7, ist für sich nicht bekannt und eben so wenig die ihm entsprechende Perrutheniumsäure, $HRuO_4$; aber ihr Kaliumsalz ist von Deville und Debray [1]) dargestellt worden.

---

[1]) Compt. rend. 83, 269.



Sie erhielten es durch Einwirkung von Chlor auf Kaliumruthenat; aus der Lösung, welche tiefgrün gefärbt ist, scheidet es sich in kleinen schwarzen, glänzenden, rhombischen Pyramiden aus, welche isomorph mit Kaliumpermanganat sind. Seine Lösung wird beim Stehen bald wieder gelb, indem sich Kaliumruthenat und das folgende Oxyd bilden.

Rutheniumtetroxyd, RuO_4, entsteht, wenn man das Metall oder Dioxyd im Sauerstoffstrome über 1000° erhitzt und zerfällt beim Erkalten zum grossen Theil wieder in Sauerstoff und Dioxyd [1]). Am besten erhält man es durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Kaliumruthenochlorid oder von Kaliumruthenat in Aetzkali. Bei einem raschen Chlorstrome verflüchtigt sich das Oxyd, indem die Flüssigkeit sich stark erwärmt, und verdichtet sich in einem gut gekühlten Gefässe als goldgelbe Krystallmasse, welche aus stark glänzenden, rhombischen Prismen besteht, die schwach zusammenziehend, aber nicht sauer schmecken. Es schmilzt bei 25,5° zu einer orangerothen Flüssigkeit, welche nicht viel über 100° siedet und einen goldgelben Dampf giebt, der bei 100° unter 106 mm Druck das specif. Gew. 5,77 hat, wie die höheren Oxyde des Stickstoffs riecht und heftig zum Husten reizt (Claus). Als Deville und Debray [2]) versuchten, 150 g zu destilliren, fing bei gegen 108° eine Gasentwickelung an, und einige Augenblicke später trat eine fürchterliche Explosion ein, wobei sich ein starker Ozongeruch verbreitete und das ganze Laboratorium mit einem russartigen Rauch füllte, als ob Terpentinöl verbrannt wäre.

Die feuchte Verbindung zerfällt schon nach einigen Stunden in Sauerstoff und Sesquioxyd; die trockene lässt sich länger unzersetzt erhalten. In Wasser löst es sich langsam und schwierig; die Lösung kann, wenn sie freies Chlor enthält, einige Tage unverändert im Dunkeln aufbewahrt werden, aber am Lichte tritt rasche Zersetzung ein. Sie schwärzt die Haut, so wie andere organische Körper, und alkoholisches Kali fällt augenblicklich fein vertheiltes, schwarzes Ruthenium.

Ruthenosalze.

(521) Dieselben leiten sich vom Sesquioxyd ab; man kennt bis jetzt nur einige Haloïdverbindungen. Das Chlorid und seine Doppelsalze sind in Wasser mit rothgelber oder rosenrother Farbe löslich; diese Lösungen scheiden langsam beim Stehen, schnell beim Erhitzen ein schwarzes, sehr fein vertheiltes Oxychlorid ab. Diese Reaction ist so empfindlich, dass ein Theil des Metalles 100 000 Thle. Wasser wie blasse Tinte, mit einem Stich ins Braune, färbt (Claus).

Ruthenochlorid oder Rutheniumsesquichlorid, Ru_2Cl_6, erhält man beim Abdampfen der Lösung des Hydroxyds in Salzsäure

[1]) Debray u. Joly, Compt. rend. 106, 328. — [2]) Ann. chim. phys. [5] 4, 537.

als zerfliessliche, zusammenziehend, aber nicht metallisch schmeckende Masse.

Kaliumruthenochlorid, $Ru_2K_4Cl_{10}$, ist in kaltem Wasser schwierig, leichter in heissem Wasser löslich und bildet ein violettbraun schimmerndes Krystallpulver, das aus orangerothen, glänzenden, mikroskopischen Würfeln besteht und rein zusammenziehend schmeckt. Das Ammoniumsalz, das in analoger Weise erhalten wird, hat ganz ähnliche Eigenschaften [1]).

Ruthenojodid, Ru_2J_6, ist ein schwarzer Niederschlag, den man auf Zusatz von Kaliumjodid zu einer Lösung von Kaliumruthenochlorid erhält; in der Kälte wird es erst nach einiger Zeit, beim Erhitzen aber sogleich gefällt.

Ruthenisalze.

(522) Dieselben leiten sich vom Dioxyd ab und haben eine gelbe bis rothe Farbe; die Haloïdsalze bilden leicht Doppelverbindungen.

Ruthenichlorid, $RuCl_4$. Das entsprechende Hydroxyd löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe, welche beim Eindampfen roth wird und zuletzt bleibt eine rothbraune, hygroskopische Masse zurück, welche sich in Wasser und Alkohol mit himbeerrother Farbe löst und herbe und bitter schmeckt.

Kaliumruthenichlorid, K_2RuCl_6, erhält man durch Eindampfen des Chlorids mit Kaliumchlorid und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in rothen, regulären Octaëdern, welche sich in Wasser leichter lösen, als alle analogen Kaliumdoppelsalze dieser Gruppe. In concentrirter Salmiaklösung ist es nur wenig und in Alkohol nicht löslich.

Das in analoger Weise erhaltene Ammoniumdoppelsalz krystallisirt beim schnellen Erkalten in kleinen, dunkelrothen Prismen, beim langsamen Erkalten aber in dunkel kirschrothen Octaëdern.

A. Joly [2]) erhielt es durch Ueberleiten eines Gemenges von Chlor und Kohlenoxyd über fein vertheiltes Ruthenium bei 360 bis 450°.

Rutheniumsesquichlorid, Ru_2Cl_6, von brauner Farbe. In geschlossenem Rohre mit absolutem Alkohol einige Stunden digerirt, löst es sich langsam zu einer violettpurpur gefärbten Flüssigkeit, welche durch Feuchtigkeit der Luft violettblau bis indigblau wird. Im Vacuum eingedampft, hinterlässt die Lösung in absolutem Alkohol Ru_2Cl_6. Joly [3]) fand weiter, dass das Sesquichlorid trockenes Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung und Bildung von $Ru_2Cl_6(NH_3)_7$ absorbirt. Durch Eintragen des wasserfreien Chlorids in wässerige Ammoniaklösung entsteht ein Oxychlorid der Zusammensetzung

[1]) Ueber Nitrosoverbindungen des Rutheniumsesquichlorids vergl. A. Joly, Compt. rend. 108, 845. — [2]) Compt. rend. 114, 291. — [3]) Ibid. 115, 1299.



$Ru_2(OH)_2Cl_4 . (NH_3)_7 . 3H_2O$ von ausserordentlich starkem Färbevermögen.

Ruthenisulfat, $Ru(SO_4)_2$, ensteht durch Auflösen des Sulfids in Salpetersäure; die rothgelbe Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine gelbbraune, amorphe Masse, welche gepulvert dem Musivgold gleicht und sehr zerfliesslich ist.

Ruthenammoniumverbindungen.

(523) Ruthenosammoniumhydroxyd, $Ru(NH_3)_2(OH)_2$, erhält man durch Abdampfen der Lösung des Ruthenodiammoniumhydroxyds, $Ru(NH_3)_4(OH)_2$, im Vacuum über Schwefelsäure als sehr leichte, lockere, aus krystallinischen Schuppen bestehende Masse. Es ist sehr zerfliesslich, stark alkalisch und äusserst ätzend; auf der Zunge erzeugt es eine schmerzhafte Wunde, die lange andauert und nur beim Gebrauche von Höllenstein langsam heilt. Seine dunkelgelben Salze sind noch wenig untersucht.

Ruthenodiammoniumchlorid, $Ru(NH_3)_4Cl_2$ (nach A. Joly[1]) $Ru . NOCl_3 . 2NH_4Cl$), gewinnt man durch Kochen von Ammoniumruthenichlorid mit überschüssigem Ammoniak, bis die dunkelrothe Lösung gelb geworden ist. Es krystallisirt in goldgelben, flachen, schiefen Prismen, welche wie Kaliumchlorid schmecken, in kaltem Wasser schwierig und in Alkohol unlöslich sind. Erwärmt man seine Lösung mit Silberoxyd, so erhält man eine gelbe, stark alkalische Flüssigkeit, die sehr ätzend schmeckt, ähnlich wie Ruthenammoniumhydroxyd auf die Zunge wirkt und mit Lösungen von Metallsalzen fast alle dieselben Reactionen giebt, wie Aetzkali.

Platinchlorid fällt die Lösung des Chlorids; der Niederschlag $Ru(NH_3)_4PtCl_6$[2]) besteht aus gelben, mikroskopischen Nadeln.

Ruthenodiammoniumsulfat, $Ru(NH_3)_4SO_4 + 4H_2O$, erhält man durch Zersetzung des Chlorids mit Silbersulfat; es krystallisirt in grossen, goldgelben, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche an der Luft etwas Wasser abgeben und Metallglanz annehmen.

Ruthenodiammoniumnitrat, $Ru(NH_3)_4(NO_3)_2 + 2H_2O$, wird durch Sättigen der Hydroxydlösung mit Salpetersäure und Verdampfen über Schwefelsäure in kleinen, schwefelgelben, rhombischen Prismen, die kühlend wie Salpeter schmecken, erhalten.

Ruthenodiammoniumcarbonat, $Ru(NH_3)_4CO_3 + 5H_2O$, bildet sich beim Erwärmen der Chloridlösung mit Silbercarbonat und krystallisirt in hellgelben, rhombischen Säulen, welche zusammenziehend und alkalisch schmecken und leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich sind.

---

[1]) Compt. rend. 108, 1300. — [2]) Nach A. Joly $RuNO . OHCl_2(4NH_3) . PtCl_4$.

Ruthenocyanide.

(524) Diese Verbindungen entsprechen den Ferrocyaniden; das Kaliumsalz erhält man durch Schmelzen des Rutheniammoniumchlorids mit Kaliumcyanid.

Ruthenocyansäure, $H_8Ru_2(C_3N_3)_4$, erhält man auf Zusatz von Salzsäure und Aether zu der Lösung des Kaliumsalzes in farblosen, perlglänzenden Blättchen, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind, sauer reagiren, zusammenziehend schmecken und sich an der Luft bläulich färben (Claus).

Kaliumruthenocyanid, $K_8Ru_2(C_3N_3)_4 + 6H_2O$, ist isomorph mit gelbem Blutlaugensalze und bildet farblose Krystalle, seine Lösung wird durch Eisenvitriol hellviolett, von Ferrichlorid dunkelviolett und den Salzen des Quecksilbers, Bleies und Zinks weiss gefärbt.

Ruthenium und Schwefel.

(525) Rutheniumsesquisulfid, Ru_2S_3, findet sich als Laurit[1]), der mit Platinerz in Borneo und in Oregon vorkommt, in kleinen, eisenschwarzen Octaëdern mit Würfelflächen krystallisirt und einige Procente Osmium enthält. Erhitzt man Ruthenium mit Eisensulfid und Borax, so entsteht Rutheniumsulfid, das sich im geschmolzenen Eisensulfid löst und beim Erkalten in Octaëdern auskrystallisirt, welche man durch Behandlung mit Säuren rein erhält (Deville).

Die Lösungen der Rutheniumsalze geben mit Schwefelwasserstoff braune Niederschläge, welche, nach dem Trocknen in einem Kohlendioxydstrome erhitzt, unter Verpuffen das Sesquisulfid als dunkelgraues, metallglänzendes Pulver zurücklassen.

Erkennung und Bestimmung des Rutheniums.

(526) Ruthenisalze werden in concentrirter Lösung von Kaliumchlorid oder Ammoniumchlorid dunkelroth gefällt; beim Kochen mit Wasser entsteht schwarzes Oxyruthenochlorid. Die Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff erst blau gefärbt und dann fällt braunes Sulfid nieder, das in Ammoniumsulfid fast unlöslich ist. Ferner charakteristisch für Ruthenium ist das flüchtige Tetroxyd.

Quantitativ bestimmt man das Ruthenium, wie die anderen Elemente dieser Gruppe, als Metall.

Sein Atomgewicht ist nach Claus[2]), welcher fast alle bekannten Rutheniumverbindungen untersuchte, 103,5. Nach neueren Unter-

---

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 139, 116. — [2]) N. Petersb. Acad. Bull. 1, 102.

suchungen von A. Joly[1]) ist das Atomgewicht 101,5, welche Zahl heute als richtig angenommen wird.

Osmium.

Os = 190,3.

(527) Die Geschichte und das Vorkommen dieses Metalles ist schon früher erwähnt worden; von den anderen Metallen dieser Gruppe lässt es sich leicht trennen, da es sich direct mit Sauerstoff zu dem sehr flüchtigen Tetroxyd vereinigt. Dasselbe wird in mehr oder weniger reinem Zustande bei der Darstellung der anderen Platinmetalle gewonnen, wie bei der des Rutheniums; in diesem Falle kann man die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumsulfid fällen und den Niederschlag, mit Kochsalz gemischt, in einem langsamen Chlorstrome erhitzen. Wasser zieht aus der Masse Natriumosmiumchlorid, das man durch Salmiak als Ammoniumosmiumchlorid fällt; dasselbe wäscht man mit Salmiaklösung und zersetzt es durch Erhitzen in einem bedeckten Tiegel, wodurch man schwammförmiges Osmium erhält. Reines Osmium erhielten Deville und Debray[2]), indem sie den Dampf des reinen Tetroxyds, mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gemischt, durch eine glühende Porcellanröhre leiteten, als amorphes Pulver. Schmilzt man dasselbe mit der drei- bis vierfachen Menge Zinn in einem Kohlentiegel zusammen, so krystallisirt es beim Erkalten; man erhält die Krystalle rein durch Auflösen des Zinns in Salzsäure und Erhitzen des Rückstandes in einem Strome von Chlorwasserstoff. Sie bestehen aus kleinen Würfeln oder vielleicht sehr stumpfen Rhomboëdern, sind bläulichweiss mit violettem Schiller, härter als Glas und haben das specif. Gew. 22,477; Osmium ist daher der schwerste bis jetzt bekannte Körper. Reines Osmium entsteht auch durch Erhitzen von Osmylditetraminchlorid; um es frei von Oxyd zu erhalten, muss man es heftig glühen und in Wasserstoff erkalten lassen. Man erhält es als schwammige Masse, welche auf ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff wie Platin wirkt, aber unter gleichzeitiger Oxydation des Osmiums (W. Gibbs). Osmium, welches bislang nicht geschmolzen werden konnte, ist durch A. Joly[3]) im elektrischen Flammenbogen verflüssigt worden. Das geschmolzene Metall besitzt eine graublaue Farbe, glänzend mit krystallinischem Bruch. Dasselbe ist so hart, dass selbst die härtesten Feilen das Metall nicht zu ritzen vermögen. Das specifische Gewicht beträgt 22,48. Im Sauerstoffstrome erhitzt, liefert das Osmium, analog dem Ruthenium, das Peroxyd, OsO_4. Das Doppelchlorid, $OsCl_4 . 2KCl$, entspricht dem Platindoppelsalz, $PtCl_4 . 2KCl$, während Ruthenium keine entsprechende Verbindung

---

[1]) Jahresbericht f. Chemie 1889, S. 121. — [2]) Compt. rend. 82, 1076. — [3]) Ibid. 116, 577.



liefert. Dagegen bildet Ruthenium das Doppelsalz $Ru_2Cl_6 . 2KCl$, analog dem $Os_2Cl_6 . 2KCl$ (vergl. auch H. Morath u. C. Wischin: Beiträge zur Kenntniss des Osmiums. Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 153).

Osmium findet für sich keine Verwendung; aber Osmiridium, das von Säuren nicht angegriffen wird, benutzt man für Spitzen von Schreibfedern, und da es unbiegsam, unoxydirbar und nicht magnetisch ist, hat man es für Spitzen und Zapfen der Schiffscompasse vorgeschlagen.

Oxyde und Salze des Osmiums.

(528) Man kennt die folgenden Oxyde:

Osmiumoxyd	OsO,
Osmiumsesquioxyd . . .	Os_2O_3,
Osmiumdioxyd	OsO_2,
Osmiumtetroxyd	OsO_4.

Ausserdem sind Salze der Osmiumsäure, H_2OsO_4, aber weder sie selbst, noch das entsprechende Oxyd, OsO_3, in freiem Zustande bekannt.

Im Folgenden werden bei den Oxyden auch zugleich die betreffenden Salze beschrieben werden.

Osmiummonoxyd, OsO, erhält man, wenn man das Sulfit mit Soda mischt und in einem Strome von Kohlendioxyd erhitzt, als grauschwarzes, in Säuren unlösliches Pulver.

Osmiumsulfit, $OsSO_3$. Um dieses Salz darzustellen, leitet man Schwefeldioxyd in die wässerige Lösung des Peroxyds und setzt zu der blau gewordenen Flüssigkeit Glaubersalz. Der schwarzblaue Niederschlag trocknet nach dem Waschen zu einem luftbeständigen Pulver ein, das beim Reiben Kupferglanz zeigt. Behandelt man die blaue Lösung mit Kalilauge, so erhält man das Hydroxyd als schwarzblauen Niederschlag, der sich an der Luft so schnell wie Ferrohydroxyd oxydirt.

Kaliumosmiumsulfit, $H_2K_6Os(SO_3)_5 + 4H_2O$, gewinnt man durch Erhitzen einer Lösung des Kaliumosmiumchlorids mit Kaliumsulfit als krystallinischen, hell rosenrothen Niederschlag.

Osmiumsesquioxyd, Os_2O_3, ist ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver, das man durch Erhitzen seiner Salze, von denen nur die folgenden zwei genauer bekannt sind, mit Soda im Kohlendioxydstrome erhält.

Bei der Reduction des Tetroxyds mit Kohle erhielten Deville und Debray neben dem Metalle auch dieses Oxyd in kupferrothen Schüppchen.

Kaliumosmiumsesquichlorid, $K_6Os_2Cl_{12} + 6H_2O$, erhält man durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Osmiumtetroxyd in Kalilauge und Sättigen, sobald die Flüssigkeit gelb geworden ist, mit

Salzsäure. Beim Eindampfen schiesst das Salz neben Kaliumchlorid und Salmiak an, von welchen es sich mechanisch trennen lässt. Es bildet dunkelrothe Krystalle, die an der Luft verwittern und rosenroth werden; in Wasser löst es sich mit kirschrother Farbe; die Lösung schmeckt erst stark zusammenziehend und dann widerlich süsslich.

Ammoniumosmiumsesquichlorid, $(NH_4)_6Os_2Cl_{12} + 3H_2O$. Um dieses Salz darzustellen, leitet man Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung des Tetroxyds, bis sie roth geworden ist, und dampft mit Salmiak ein; es bildet schön rothe Krystalle wie das Kaliumsalz.

Aus den Lösungen dieser Salze fällen Alkalien braunröthliches Hydroxyd.

Osmiumdioxyd, OsO_2, erhält man aus seinen Salzen in ähnlicher Weise, wie die vorhergehenden Oxyde, oder wenn man sein Hydroxyd in einem Strome von Kohlendioxyd erhitzt; man erhält es in kupferglänzenden Stücken; bei Luftabschluss verändert es sich nicht bei Rothgluth, und mit brennbaren Körpern erhitzt, verpufft es beim Erhitzen.

Osmiumtetrahydroxyd, $Os(OH)_4$, bildet sich, wenn man eine wässerige Lösung des Tetroxyds mit Alkohol oder anderen reducirenden Körpern behandelt, oder Kaliumosmat mit Salpetersäure zersetzt:

$$2K_2OsO_4 + 4HNO_3 = Os(OH)_4 + OsO_4 + 4KNO_3.$$

Es ist ein schwarzer Niederschlag, der zu einer schweren, braunen, etwas kupferglänzenden Masse eintrocknet, frisch gefällt sich ziemlich leicht in Salzsäure löst, und bei 200° in Stickstoff erhitzt sich in $OsO(OH)_2$ verwandelt.

Von seinen Salzen sind nur wenige genauer bekannt, da sie sich leicht in Lösung zersetzen.

(529) Osmiumtetrachlorid, $OsCl_4$, erhält man durch Erhitzen des Metalles in trockenem Chlor als rothes Sublimat, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst; beim Verdünnen mit mehr Wasser wird die Lösung grün und entfärbt sich beim Stehen unter Abscheidung niedrigerer Oxyde, während Salzsäure und Osmiumtetroxyd in Lösung bleiben.

Kaliumosmiumchlorid, K_2OsCl_6, entsteht durch schwaches Glühen eines Gemisches des pulverförmigen Metalles und Kaliumchlorid im Chlorstrome, oder Abdampfen der salzsauren Lösung des Tetroxyds mit Kaliumchlorid. Es krystallisirt in dunkelbraunen, glänzenden Octaëdern, welche ein zinnoberrothes Pulver geben und sich mit gelber Farbe in Wasser lösen; Alkohol fällt es aus dieser Lösung als rothes Krystallpulver.

Natriumosmiumchlorid, $Na_2OsCl_6 + 2H_2O$, erhält man ähnlich, wie das vorhergehende Salz; es krystallisirt in langen, orangefarbigen Prismen, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

Ammoniumosmiumchlorid, $(NH_4)_2OsCl_6$, wird auf Zusatz von gepulvertem Salmiak zur Lösung des Natriumsalzes als rothes Krystallpulver erhalten, das aus verdünnter Lösung in braunen Octaëdern krystallisirt.

Osmiumtrioxyd, OsO_3, und die sich davon ableitende **Osmiumsäure**, H_2OsO_4, sind, wie schon erwähnt, im freien Zustande nicht bekannt; aber man kennt mehrere Osmate.

Kaliumosmat, $K_2OsO_4 + 2H_2O$, erhält man auf Zusatz von Alkohol oder anderen reducirenden Körpern zu einer Lösung des Tetroxyds in Kalilauge, welche dabei schön roth wird, und wenn sie genügend concentrirt ist, das Salz als Krystallpulver abscheidet. Wenn es langsam krystallisirt, so bildet es Octaëder, die je nach der Grösse granatroth bis schwarzroth sind, süsslich zusammenziehend schmecken, an trockener Luft haltbar sind, aber in feuchter, sowie in Lösung, und besonders schnell auf Zusatz einer Säure, sich unter Bildung von Tetroxyd und niederer Oxyde zersetzen.

Das Natriumsalz krystallisirt weniger leicht und giebt mit Wasser eine rosenrothe Lösung, aus welcher Baryumchlorid das Salz $BaOsO_4$ fällt, das sich in amorphen, grünen Flocken ausscheidet, die sich bald in schwarze, diamantglänzende Prismen verwandeln.

Osmiumtetroxyd, OsO_4. Sehr fein vertheiltes Osmium oxydirt sich schon sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt bei etwa 400° zu dieser Verbindung; je dichter das Metall, um so höher muss die Temperatur sein, um es zu oxydiren. Osmiumperoxyd entsteht auch, wenn man das Metall in Wasserdampf erhitzt und durch Auflösen der niedrigeren Oxyde oder des nicht zu stark erhitzten Metalles in Salpetersäure oder Königswasser, die es nach sehr heftigem Glühen nicht angreifen.

Es sublimirt beim gelinden Erwärmen in durchsichtigen, glänzenden Nadeln, welche bei Handwärme knetbar wie Wachs sind und leichter als dieses schmelzen, siedet gegen 100° und giebt einen farblosen Dampf von 8,89 specifischem Gewicht. Es löst sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die nicht Lackmus röthet und sehr ätzend und brennend schmeckt. Sein Geruch ist unerträglich stechend, an Chlor und Jod erinnernd; Luft, die mit wenig seines Dampfes gemischt ist, greift die Lungen heftig an und verursacht heftige Beklemmungen und langwierige Schleimabsonderungen; als Gegenmittel empfiehlt Claus, sogleich Schwefelwasserstoff einzuathmen. Auch auf die Haut wirkt es reizend und erzeugt einen schmerzlichen Ausschlag, welcher nach dem Gebrauche von Schwefelbädern wieder verschwindet. Der Dampf wirkt heftig auf die Augen und kann sehr gefährliche Zustände herbeirufen. Als Deville das Metall in seinem Knallgasofen verflüchtigte und zufälligerweise mit dem Dampfe des so gebildeten Tetroxyds in Berührung kam, wurde er während 24 Stunden beinahe blind, und sein Schver-

mögen war dauernd gestört, indem sich in den Augen allmälig ein Häutchen von metallischem Osmium ausschied [1]).

Auf glühenden Kohlen verpufft es wie Salpeter; von reducirenden Körpern wird es leicht in niedrigere Oxyde verwandelt; die alkalische Lösung giebt beim Kochen mit einem ameisensauren Salz einen blauen Niederschlag. Löst man das Tetroxyd in Alkohol oder Aether, so fällt nach 24 Stunden alles Osmium als Tetrahydroxyd aus; Schwefeldioxyd färbt die wässerige Lösung gelb, dann braun, grün, und zuletzt indigoblau.

Osmiamsäure und ihre Salze.

(530) Osmiamsäure, $H_2N_2Os_2O_5$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf das Tetroxyd, am besten in Gegenwart von Kali, weil dessen Salz beständiger ist, als das des Ammoniaks:

$$2\,OsO_4 + 2\,NH_3 + 2\,KOH = K_2N_2Os_2O_5 + O + 4\,H_2O.$$

Die freie Säure erhält man durch Zersetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder des Silbersalzes mit Salzsäure. Die hellgelbe Lösung hält sich im verdünnten Zustande einige Tage, die concentrirte zersetzt sich unter Gasentwickelung und Abscheidung eines braunen Körpers [2]).

Kaliumosmiamat, $K_2N_2Os_2O_5$, bildet citronengelbe, tetragonale Pyramiden, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und beim Umkrystallisiren sich durch theilweise Zersetzung dunkel färben.

A. Joly [3]) löst zur Darstellung des Salzes 100 Thle. OsO_4 in 150 Thln. KOH (2 : 1) bei 40° und fügt 40 ccm Ammoniak hinzu. Das ausgeschiedene Salz wird mit Eiswasser ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Das Natriumsalz ist leichter löslich und krystallisirt in grossen Prismen. Man erhält es, sowie das Baryumsalz, $BaN_2Os_2O_5$, welches glänzend gelbe, leicht lösliche Nadeln bildet, am besten durch Zersetzung des Silbersalzes mit den betreffenden Chloriden.

Silberosmiamat, $Ag_2N_2Os_2O_5$, entsteht durch Zusatz von Salpetersäure zu einer Lösung des Tetroxyds und Silbernitrats in Ammoniak; es ist ein schwer lösliches, citronengelbes Krystallpulver, das sich beim Erwärmen und durch Schlag unter Detonation zersetzt.

Osmiammoniumverbindungen.

(531) Osmioxyammoniumhydroxyd, $Os(NH_3)_2O(OH)_2$, gewinnt man durch Auflösen des Tetroxyds in überschüssigem concen-

[1]) Deville u. Debray, Ann. chim. phys. [3] 56, 400, und Compt. rend. 78, 1509. — [2]) Fritsche u. Struve, Peterb. Acad. Bull. 6, 81. — [3]) Compt. rend. 112, 1442.



trirtem Ammoniak und Erwärmen der rothgelben Lösung in einer verschlossenen Flasche auf 50°, bis ein schwarzer Niederschlag erscheint; man öffnet dann und dampft bei gelinder Wärme ein, bis das überschüssige Ammoniak verjagt ist. Man erhält so die Base als schwarzbraunes Pulver, das sich beim Erhitzen unter Zischen und heftiger Gasentwickelung zersetzt. Mit Säuren bildet es amorphe Salze.

Osmioxydiammoniumchlorid oder Osmylditetraminchlorid, $Os(NH_3)_4O_2Cl_2$, entsteht auf Zusatz von Salmiak zu der Lösung des Kaliumosmats als gelber, krystallinischer Niederschlag, der in reinem Wasser löslich ist und sich damit bald zersetzt. Durch Doppelzersetzung mit Silbersalzen kann man daraus andere krystallinische Salze darstellen. Behandelt man das Chlorid mit Wasser und Silberoxyd, so erhält man eine gelbe, stark alkalische Lösung des Hydroxyds, welche sich leicht zersetzt.

Osmylditetraminsulfat, $Os(NH_3)_4O_2SO_4$, bildet sich durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Kaliumosmiat als gelber, aus kleinen Krystallen bestehender, in heissem Wasser ziemlich löslicher Niederschlag[1].

Osmiocyanide.

(532) Osmiocyansäure, $H_8Os_2(C_3N_3)_4$, scheidet sich aus der Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von rauchender Salzsäure in weissen Schuppen aus, welche sich leicht in Alkohol lösen und auf Zusatz von Aether in farblosen, glänzenden, durchsichtigen, hexagonalen Prismen auskrystallisiren. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer und scheidet beim Erwärmen Osmiocyanid, $Os(CN)_2$, als dunkelvioletten Niederschlag aus.

Kaliumosmiocyanid, $K_8Os_2(C_3N_3)_4 + 6H_2O$, erhält man durch Auflösen von Kaliumosmat in Kaliumcyanid, Eindampfen und Schmelzen des Rückstandes. Es krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist, in gelben, tetragonalen Tafeln, die beim Erhitzen ihr Wasser abgeben und farblos werden. Seine Lösung giebt mit Ferrosalzen einen hellblauen Niederschlag, der sich an der Luft dunkler färbt und durch Salpetersäure in ein prachtvoll violettes Pulver verwandelt wird, welches man auch durch Fällen des Kaliumsalzes mit Ferrichlorid erhält; nach dem Trocknen bildet es zerbrechliche Stücke mit Kupferglanz; kocht man es mit Kalilauge, so bilden sich Ferrihydroxyd und Kaliumosmiocyanid.

Baryumosmiocyanid, $Ba_4Os_2(C_3N_3)_4 + 6H_2O$, entsteht beim Kochen des Eisenniederschlages mit Barytwasser; es krystallisirt in kleinen, gelbrothen, durchsichtigen, rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

---

[1]) Wolcott Gibbs, Amer. chem. Journ. 3, 233.



Kaliumbaryumosmiocyanid, $K_4Ba_2Os_2(C_3N_3)_4 + 6 H_2O$, erhält man durch Vermischen der heissen Lösungen des Kalium- und Baryumsalzes; beim Erkalten krystallisirt es in kleinen, gelben, spitzen Rhomboëdern, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, zeigen die Osmiocyanide die grösste Aehnlichkeit mit den Ferrocyaniden.

Osmium und Schwefel.

(533) Das Metall verbrennt beim Erhitzen in Schwefeldampf; Schwefelwasserstoff fällt aus den salzsauren Lösungen der Oxyde dunkel gelbbraunes Osmiumsulfid, welches etwas in Wasser mit dunkelgelber Farbe löslich ist und sich leicht in Salpetersäure löst.

Aus einer wässerigen Lösung von Osmiumtetroxyd fällt Schwefelwasserstoff schwarzbraunes Tetrasulfid, OsS_4, das nicht in Alkalien oder den Sulfiden der Alkalimetalle löslich ist.

Erkennung und Bestimmung des Osmiums.

(534) Dieses Metall erkennt man am leichtesten durch sein flüchtiges, höchst unangenehm riechendes und giftiges Tetroxyd. Aus seiner Salzlösung fällt Schwefelwasserstoff das in Schwefelammonium unlösliche Sulfid.

Hat man ein Gemisch von Platinmetallen und anderen, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, so leitet man dieses Gas durch die heisse Lösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wäscht und erwärmt mit gelbem Ammoniumsulfid, das Platin, Iridium, Gold u. s. w. löst; das Filtrat wird mit Salzsäure gefällt, mit Soda und Natronsalpeter geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand, wie bei der Erkennung des Platins angegeben ist, behandelt; man erhält so das Iridium mit Platin und Gold zusammen, die sich leicht von einander trennen lassen.

Der von Ammoniumsulfid nicht aufgelöste Theil wird mit Aetzkali und Kaliumchlorat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt, um die Kaliumsalze der Rutheniumsäure und Osmiumsäure zu lösen. Die Lösung wird vorsichtig mit Salpetersäure versetzt, um schwarzes Rutheniumoxyd abzuscheiden, filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure destillirt, wobei Osmiumtetroxyd übergeht. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird gelinde im Wasserstoffstrome geglüht, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei Palladium und Rhodium zurückbleiben, welche man durch Königswasser, in welchem das letztere nicht löslich ist, trennen kann.

Quantitativ bestimmt man das Osmium gewöhnlich als Metall; man trennt es von den anderen Metallen als flüchtiges Tetroxyd, welches in Kalilauge aufgefangen wird; man setzt dann zu dieser Lösung etwas

Alkohol, um Kaliumosmat zu bilden, das man mit Salmiaklösung behandelt und verwandelt das so erhaltene Osmioxydiammoniumchlorid durch Glühen im Wasserstoffstrome in das Metall.

Das Atomgewicht des Osmiums ermittelte Berzelius in ähnlicher Weise, wie das des Platins und gelangte so zur Zahl 198,3, während Claus und Jakoby[1]), welche viele Osmiumverbindungen untersuchten, 198,9 annahmen.

Seubert dagegen fand durch sorgfältige Analysen des Kaliumosmiumchlorids und des Ammoniumosmiumchlorids, dass das Atomgewicht nicht höher als 191 und sehr wahrscheinlich 190,8 ist[2]). Die Fortsetzung der Versuche seitens Seubert[3]) lieferte als definitives Ergebniss die Zahl 190,33, oder, auf den leeren Raum bezogen, 190,10.

Rhodium.

Rh = 102,7.

(535) Als Wollaston[4]) 1804 anzeigte, dass er der Entdecker des Palladiums sei, gab er zugleich an, er habe im Platinerz noch ein anderes, neues Metall gefunden, welches er „Rhodium" nannte, weil die sauren Lösungen seiner Salze rosenroth (ῥοδόεις) gefärbt sind. Nach ihm wurde es zunächst von Berzelius und Claus näher untersucht.

Ausser im rohen Platin soll Rhodium auch mit Gold legirt als Rhodiumgold vorkommen (del Rio[5]).

Um Rhodium darzustellen, benutzt man die Lösung, aus welcher der Platinsalmiak niedergeschlagen wurde, und fällt daraus die anderen Metalle mit Eisen. Nach Deville und Debray schmilzt man den Niederschlag mit 1 Thl. Blei und 2 Thln. Bleiglätte und erhält so einen Regulus, aus dem verdünnte Salpetersäure Blei, Kupfer und Palladium auflöst. Das ungelöst bleibende Metallpulver wird, innig mit 5 Thln. Baryumdioxyd gemischt, zwei Stunden zur Rothgluth erhitzt, dann mit Wasser ausgezogen und der Rückstand mit Königswasser gekocht, um Osmiumtetroxyd zu verflüchtigen, welches natürlich aufgefangen wird. Aus der Flüssigkeit wird zunächst das Baryum durch Schwefelsäure gefällt, das Filtrat mit einem Ueberschuss von Salmiak bei 100° eingetrocknet und der Rückstand mit Salmiaklösung so lange gewaschen, als dieselbe noch rosenroth abläuft. Das Filtrat wird, um den Salmiak zu zerstören, mit viel Salpetersäure eingedampft, und die zurückbleibende Masse mit 3 bis 4 Thln. Schwefel zur Rothgluth erhitzt, sodann wiederholt mit Königswasser und Schwefelsäure ausgekocht, wobei ziemlich reines Rhodium zurückbleibt. Um es weiter zu reinigen, schmilzt man es mit 3 bis 4 Thln. Zink zusammen und behandelt die

[1]) N. Petersb. Acad. Bull. 6, 152. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1839. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 261, 257. — [4]) Phil. Trans. 1804, p. 419. — [5]) Ann. chim. phys. 29, 137.

Legirung mit starker Salzsäure, wobei die Verbindung $RhZn_2$ zurückbleibt. Dieselbe wird in Königswasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und eingeengt; das sich ausscheidende Rhodammoniumchlorid, $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$, wird durch Umkrystallisiren gereinigt, im Kohlentiegel mit etwas Schwefel geglüht und, um es von den letzten Spuren von Silicium und Osmium zu befreien, im Platinschmelzofen geschmolzen.

Ein anderes Verfahren zur Gewinnung des reinen Metalles ist von Bunsen[1]) ausführlich beschrieben worden, auf dessen Abhandlung wir hinweisen müssen; er erhielt aus 1 kg Platinrückstand aus der Petersburger Münze 33,2 g reines Rhodiumnatriumsulfat, $Na_6Rh_2(SO_4)_6$.

Rhodium hat die Farbe und den Glanz des Aluminiums; sein specifisches Gewicht ist 12,1; es schmilzt schwieriger als Platin und spratzt beim Erkalten, wobei es sich durch oberflächliche Oxydation blau färbt. Durch Glühen von Ammoniumrhodiumchlorid erhält man es als glänzend graue Masse, welche Wasserstoff so leicht aufnimmt, wie Palladium[2]). Wenn man die Lösung eines seiner Salze mit ameisensaurem Natron erhitzt, so erhält man das Metall als feines, schwarzes Pulver, welches die Eigenschaft hat, Ameisensäure unter Temperaturerhöhung in Wasserstoff und Kohlendioxyd zu zerlegen; beginnt nach einiger Zeit die Wirkung schwächer zu werden, so braucht man nur das Pulver mit Wasser zu waschen und an der Luft zu trocknen, um sie wieder herzustellen. Bei wenig erhöhter Temperatur und in Gegenwart von etwas Aetzkali zersetzt es auch Alkohol, C_2H_6O, unter Bildung von Wasserstoff und Kaliumacetat, $C_2H_3O_2K$. Diese Eigenschaft verliert es noch nicht bei einer Temperatur, wo Glas zu erweichen anfängt (Deville und Debray).

Reines Rhodium, sowie auch das gold- oder silberhaltige, ist in Säuren fast unlöslich; ist es aber mit Wismuth, Zink, Blei oder Kupfer legirt, so wird es von Königswasser aufgelöst; auch Rhodiumplatin verhält sich so, wenn es nicht zu wenig Platin enthält; ist aber dieses der Fall, so bleibt viel Rhodium ausser Lösung. Durch wiederholtes Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat, sowie mit Phosphorsäure oder sauren Phosphaten kann es in Lösung gebracht werden. Von allen Platinmetallen wird es am leichtesten durch Chlor angegriffen.

Rhodium und Sauerstoff.

(536) Rhodiummonoxyd, RhO, erhält man durch Erhitzen des Sesquihydroxyds, $Rh_2(OH)_6$, oder Cupelliren einer Rhodiumbleilegirung; es ist ein graues, metallisch aussehendes Pulver, welches von Säuren nicht angegriffen und beim Erhitzen in Wasserstoff unter Lichtentwickelung reducirt wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 265. — [2]) Wilm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 632.



Rhodiumsesquioxyd, Rh_2O_3, gewinnt man durch Erhitzen des Nitrats als metallgraue, irisirende, schwammige Masse, und beim Glühen von Natriumrhodiumchlorid in Sauerstoff in glänzenden Krystallfasern. Es ist ganz unlöslich in Säuren.

Rhodiumsesquihydroxyd, $Rh_2(OH)_6$, ist ein schwarzer, gallertartiger Niederschlag, den man beim Erwärmen der Lösung von Natriumrhodiumchlorid mit Kalilauge erhält; nach dem Trocknen bildet es schwere, braunschwarze, metallglänzende Stücke mit muscheligem Bruch; es wird von fast allen Säuren nicht angegriffen; nur Salzsäure löst eine kleine Menge.

Wenn man die Lösung des erwähnten Doppelsalzes mit nicht überschüssigem Kali in der Kälte versetzt, so trübt sie sich, und beim längeren Stehen erhält man das schön citronengelbe Hydrat, $Rh_2(OH)_6 + 2H_2O$, welches sich leicht in Säuren löst und, so lange es noch feucht ist, auch in Kalilauge löslich ist.

Rhodiumdioxyd, RhO_2, erhält man durch wiederholtes Schmelzen des Metalles mit Aetzkali und Salpeter, wobei zuerst Sesquioxyd entsteht, das dann weiter oxydirt wird. Es gleicht dem Sesquioxyd, wird weder von Alkalien noch von Säuren angegriffen und von Wasserstoff erst bei hoher Temperatur reducirt.

Rhodiumtetrahydroxyd, $Rh(OH)_4$. Leitet man Chlor in die alkalische Lösung des Sesquihydroxyds und setzt von Zeit zu Zeit Aetzkali zu, so scheidet sich diese Verbindung als grünes Pulver aus und die Flüssigkeit wird blauviolett. Es löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe, die unter Chlorentwickelung allmälig in Dunkelrosa übergeht.

Die violettblaue Lösung enthält wahrscheinlich das Kaliumsalz einer Rhodiumsäure; sie scheidet nach einiger Zeit unter Gasentwickelung ein blaues Pulver ab, das sich beim Trocknen in grünes Tetrahydroxyd verwandelt.

Rhodiumsalze.

(537) Dieselben leiten sich von dem Sesquioxyd ab und besitzen entweder eine mehr oder weniger tiefrothe oder eine gelbliche Farbe.

Rhodiumchlorid, Rh_2Cl_6, erhält man durch anhaltendes Glühen des fein vertheilten Metalles in Chlor und durch Erhitzen eines seiner Alkalidoppelsalze mit Schwefelsäure und Eingiessen des erkalteten Gemisches in Wasser. E. Leidié stellte das Rhodiumsesquichlorid durch Einwirkung von Chlorgas auf eine Rhodiumzinnlegirung, $RhSn_3$, bei 450° dar. Rhodiumchlorid ist eine bräunlich rosenrothe, in Wasser und Säuren unlösliche Masse. Löst man das gelbe Hydroxyd in Salzsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, die zusammenziehend schmeckt, beim Eindampfen rosenroth wird, den, allen rothen Rhodiumsalzen eigenthümlichen, bitteren Geschmack annimmt und zuletzt eine dunkel-

rothe, amorphe Masse von gewässertem Chlorid hinterlässt, welche an der Luft zerfliesst und beim Erhitzen in unlösliches, wasserfreies Chlorid übergeht.

Kaliumrhodiumchlorid, $K_4Rh_2Cl_{10} + 2H_2O$, entsteht durch Glühen eines Gemenges von Rhodium und Kaliumchlorid im Chlorstrome und auf Zusatz von Kaliumchlorid zur Rhodiumchloridlösung und bildet dunkelrothe, vierseitige, ziemlich schwer lösliche Prismen.

Löst man das gelbe Hydroxyd in Salzsäure, setzt eine concentrirte Kaliumchloridlösung zu und lässt freiwillig verdunsten, so erhält man dunkelrothe, glänzende, trikline Prismen von $K_6Rh_2Cl_{12} + 6H_2O$, die sehr schwer löslich sind. Ihre Lösung ist zinnoberroth mit einem Stich ins Violette.

Natriumrhodiumchlorid, $Na_6Rh_2Cl_{12} + 24H_2O$, wird ähnlich wie das zweite Kaliumsalz erhalten und krystallisirt in grossen, stark glänzenden, tief kirschrothen, ins Schwärzliche spielenden, triklinen Prismen, die an der Luft schnell zu einem pfirsichblüthrothen Pulver verwittern und sich leicht in Wasser mit cochenillerother Farbe lösen. Ein Salz mit 4 At. Natrium ist bis jetzt nicht erhalten worden.

Ammoniumrhodiumchlorid, $(NH_4)_6Rh_2Cl_{12} + 3H_2O$, entsteht, wenn man eine Lösung des Chlorids und Salmiaks an einem warmen Orte freiwillig verdampfen lässt. Es gleicht dem Natriumsalz; kocht man seine Lösung etwas ein, so erhält man hellrothe Prismen oder Tafeln von $(NH_4)_4Rh_2Cl_{10} + 2H_2O$, die weniger in Wasser löslich sind, als das vorhergehende Salz.

Rhodiumsulfat, $Rh_2(SO_4)_3 + 12H_2O$, gewinnt man durch Auflösen des gelben Hydroxyds in Schwefelsäure, Abdampfen und Entfernen der überschüssigen Säure durch Waschen mit Alkohol als gelbliche Krystallmasse, die sauer und zusammenziehend schmeckt. Es bildet Doppelsalze mit den Sulfaten der Alkalimetalle, wie $K_6Rh_2(SO_4)_6$ u. s. w. [1]).

Rhodiumsulfit, $Rh_2(SO_3)_3 + 6H_2O$, erhält man durch Lösen des gelben Hydroxyds in schwefliger Säure und Abdampfen als schwach gelbliche, undeutlich krystallinische Masse. Auch dieses Salz liefert mit Alkalisulfiten Doppelverbindungen [2]).

Rhodiumnitrat ist nicht krystallisirbar und existirt, wie das Chlorid, in einer rothen und gelben Modification.

Rhodiumnitrite.

(538) Kaliumrhodiumnitrit, $K_6Rh_2(NO_2)_{12}$, bildet sich durch Erhitzen der Lösung des Chlorids mit Kaliumnitrit, und ist ein roth-

[1]) Ueber Natrium-Rhodiumsulfat vergl. K. Seubert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2556—2561. — [2]) K. Seubert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2556.



gelbes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver, das sich leicht in Salzsäure löst.

Natriumrhodiumnitrit, $Na_6Rh_2(NO_2)_{12}$, wird in ähnlicher Weise erhalten und ist ein schwach gelbliches, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Pulver, das selbst von concentrirter Salzsäure beim Erwärmen nur langsam zersetzt wird [1]).

Rhodammoniumverbindungen.

(539) Dieselben entsprechen den Kobalt- und Chromammoniumverbindungen und werden ähnlich wie diese erhalten [2]). Durch Einwirkung von Ammoniak auf Rhodiumchlorid entsteht zunächst Chloropurpureorhodiumchlorid; dieses geht beim Kochen mit Ammoniak in Roseorhodiumchlorid und letzteres beim Kochen mit Wasser in die Purpureoverbindung über. Wird diese mit Wasser und Silberoxyd behandelt, so erhält man eine Lösung des stark alkalischen Chloropurpureohydroxyds, $Rh(OH)_4(NH_3)_{10}Cl_2$, das beim Erhitzen in ein Gemisch von Roseorhodiumchlorid und Roseorhodiumhydroxyd, $Rh_2(OH)_6(NH_3)_{10}$, übergeht, und aus dem man mittelst Silberoxyd letztere Base rein gewinnt und zur Darstellung der Salze benutzt.

Roseorhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6(NH_3)_{10}$, bildet kleine, gelbe, schwer lösliche Prismen.

Roseorhodiumnitrat, $Rh_2(NO_3)_6(NH_3)_{10}$, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in kleinen, fast farblosen, tetragonalen Tafeln oder Prismen aus.

Roseorhodiumsulfat, $Rh_2(SO_4)_3(NH_3)_{10} + 3\,H_2O$, krystallisirt in tetragonalen, farblosen oder grünlichen Prismen.

Chloropurpureorhodiumchlorid, $Rh_2Cl_4(NH_3)_{10}Cl_2$, bildet ein krystallinisches, gelblich-weisses Pulver. Giesst man seine heisse Lösung in concentrirte Salpetersäure, so scheidet sich das Nitrat, $Rh_2(NO_3)_4(NH_3)_{10}Cl_2$, in farblosen, mikroskopischen Octaëdern aus.

Jörgensen hat auch Bromo-, Jodo- und Nitratorhodiumsalze und Luteorhodiumsalze [3]) dargestellt.

Xanthorhodiumchlorid, $Rh_2Cl_4(NO_2)_2(NH_3)_{10}$, erhält man auf Zusatz von Salzsäure zu einer warmen, alkalischen Lösung von Purpureochlorid und Natriumnitrit als weisses, krystallinisches, aus schiefen Pyramiden bestehendes Pulver, welches durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser die stark alkalische Lösung des Hydroxyds liefert.

---

[1]) Ueber Rhodiumdoppelnitrite s. E. Leidié, Compt. rend. 111, 106. — [2]) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 433; 34, 394. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 44, 48—62.



(540) Kaliumrhodicyanid, $K_6Rh_2(C_3N_3)_4$, erhält man in ähnlicher Weise, wie das entsprechende Iridiumsalz, dem es sehr ähnlich ist, von dem es sich aber dadurch unterscheidet, dass aus seiner Lösung Essigsäure einen Niederschlag von hell carminrothem Rhodiumcyanid, $Rh_2(CN)_6$, fällt, der sich in den Cyaniden der Alkalimetalle löst und Rhodicyanid bildet (Martius).

Rhodium und Schwefel.

(541) Rhodiummonosulfid, RhS. Das Metall erglüht in Schwefeldampf unter Bildung dieser Verbindung; fällt man eine Lösung eines Rhodiumsalzes mit Schwefelwasserstoff und glüht den gewaschenen Niederschlag in einem Strome von Kohlendioxyd, so erhält man das Monosulfid als eine geschmolzene, bläulich-weisse, metallglänzende Masse, die, an der Luft erhitzt, das Metall als brüchigen Schwamm zurücklässt.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Rhodiumsesquichlorid bei 360° entsteht Rhodiumsesquisulfid, Rh_2S_3, welches in Alkalisulfiden unlöslich ist.

Die Sulfide der Alkalimetalle geben mit Rhodiumsalzen einen braunen Niederschlag, der in Kaliumsulfid löslich ist und wahrscheinlich aus Rh_2S_6 besteht.

Erkennung und Bestimmung des Rhodiums.

(542) Die Lösungen dieses Metalles werden von Schwefelwasserstoff langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen gefällt; das so erhaltene braune Sulfid ist unlöslich in Ammoniumsulfid. Erhitzt man eine Rhodiumverbindung in Wasserstoff, so erhält man das Metall, welches unlöslich in Königswasser ist, aber in Lösung geht, wenn man mit saurem Kaliumsulfat schmilzt und die Schmelze mit Wasser behandelt. Aus der rothen Lösung fällt auf Zusatz von Kalilauge und Alkohol das Metall als schwarzes Pulver aus; aus einer angesäuerten Lösung wird es auch durch Zink und andere Metalle gefällt.

Quantitativ bestimmt man es am einfachsten als Metall.

Das Atomgewicht des Rhodiums wurde von Berzelius [1]) und Claus [2]) zu 104,1 bestimmt. Nach Jörgensen ergiebt sich aus den Analysen der Rhodammoniumsalze der kleinere Werth 103,0.

K. Seubert [3]) erhielt aus den Analysen des Chlorpurpureorhodiumchlorids, $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$, den Werth 102,7.

---

[1]) Pogg. Ann. 13, 435. — [2]) N. Petersb. Acad. Bull. 2, 158. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 260, 314.

Iridium.

I = 192,5.

(543) Beim Auflösen des Platinerzes bleibt ein metallischer Rückstand, welchen Smithson Tennant 1802 untersuchte, da er ein neues Metall darin vermuthete. Zu gleicher Zeit untersuchte Descotils diesen Gegenstand und er, sowie auch Fourcroy und Vauquelin kamen zum Schluss, dass ein eigenthümliches Metall vorhanden sei; aber 1804 zeigte Tennant[1]), dass die Platinrückstände zwei neue Metalle enthalten, von denen er eines Iridium nannte, wegen der verschiedenen Farben seiner Salze, und das andere Osmium, wegen des eigenthümlichen Geruchs (ὀσμή) seines flüchtigen Oxyds.

Das Iridium findet sich im Platinerz und in grösserer Menge in dem damit vorkommenden Platiniridium und Osmiridium; das erstere findet sich in Körnern und manchmal in kleinen Würfeln mit abgestumpften Ecken, und das zweite gewöhnlich in flachen, unregelmässigen Körnern, selten in hexagonalen Prismen. Die Zusammensetzung dieser Mineralien wechselt, wie folgende Beispiele zeigen:

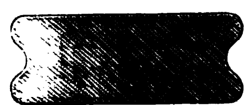
	Osmiridium				Platiniridium	
	Ural	Neugranada	Californien	Australien	Ural	Brasilien
Iridium . . .	55,24	57,80	53,5	58,13	76,85	27,79
Osmium . . .	27,32	35,10	43,4	33,46	—	—
Platin	10,08	—	—	—	19,64	55,44
Rhodium . .	1,51	0,63	2,6	3,04	—	6,86
Ruthenium .	5,85	6,37	0,5	5,22	—	—
Palladium. .	Spur	—	—	—	0,89	—
Eisen.	Spur	0,10	—	—	—	0,49
Kupfer. . . .	Spur	0,06	—	0,15	1,78	4,14
						3,30
	100,00	100,06	100,0	100,00	99,16	98,02

(544) Zur Trennung des Iridiums von den anderen Metallen und seiner Reindarstellung sind zahlreiche Methoden veröffentlicht worden. Vor mehreren Jahren wurde den Chemikern die Aufgabe gestellt, reines Iridium in grösserer Menge darzustellen, um eine Legirung von 1 Thl. desselben mit 9 Thln. Platin als Material zur Darstellung der neuen Normalmaasse für das metrische System zu benutzen[2]). Diese Legirung ist sehr hart, so elastisch wie Stahl, schwerer schmelzbar als Platin, ganz unveränderlich an der Luft und nimmt eine prachtvolle Politur an. Ein daraus dargestelltes Metermaass, dessen Querschnitt Fig. 198

[1]) Phil. Trans. 1804, p. 411. — [2]) Eine Legirung von Iridium mit Platin, welche 10 Proc. des ersteren enthält, wird in neuerer Zeit zur Herstellung von Tiegeln, Schalen etc. zu Laboratoriumszwecken verwerthet.

darstellt, wurde 1870 von Johnson, Matthey u. Co. nach Paris geschickt, wo es allen möglichen Proben ausgesetzt wurde. Nach zwei Jahren wurde entschieden, dass es unbedingt das beste von allen der Prüfung unterworfenen sei und die internationale Meter-Commission beschloss, 250 kg der Platiniridiumlegirung zur Darstellung von 50 Meterstäben und eben so viel Normalkilogrammen anfertigen zu lassen. Johnson und Matthey erboten sich, dieses zu übernehmen und die Maassstäbe in sechs Monaten zu liefern; aber die französische Section, welcher die Ausführung übergeben war, schlug es ab und bezog von ihnen nur das reine Platin und unreines, etwa 95 Proc. haltiges Iridium, um es in Paris reinigen zu lassen. Deville und Debray thaten dieses auf folgende Weise. Durch Glühen mit Baryumnitrat und Behandeln der Masse mit Wasser wurde ein Rückstand, aus Iridiumoxyd und Baryumosmat bestehend, erhalten, welcher zur Entfernung des Osmiums mit Salpetersäure gekocht wurde, wobei letzteres sich als Tetroxyd verflüchtigte. Aus der zurückbleibenden Lösung fällten sie durch Baryt Iridiumoxyd, lösten es in Königswasser und schlugen durch Salmiak Iridiumsalmiak nieder, welcher beim Glühen schwammiges Iridium zurückliess, das noch etwas Platin, Ruthenium und wenig Rhodium enthielt. Es wurde mit Salpeter geglüht, die Masse mit Wasser behandelt, welches Kaliumruthenat löste und der Rückstand mit Blei zusammengeschmolzen. Der Regulus lieferte durch Behandeln mit Salpetersäure und Königswasser reines Iridium.

Fig. 198.



Eine andere Methode, um reines Iridium zu erhalten, ist von G. Matthey beschrieben worden [1]).

Das Zusammenschmelzen der Legirung wurde von Tresca unternommen. Um alle die Maassstäbe und Gewichte aus einer vollständig gleichförmigen Legirung darzustellen, wurde beschlossen, die 250 kg der Legirung schliesslich auf einmal zusammenzuschmelzen und G. Matthey eingeladen, die Operation, welche mittelst seines Schmelzofens ausgeführt wurde, persönlich zu überwachen. Es wurden zuerst kleine Zaine von 10 bis 15 kg hergestellt und daraus drei grössere dargestellt, welche dann mittelst sieben Gebläsen in etwa $1^1/_2$ Stunden zu einer homogenen Masse zusammengeschmolzen wurden; hierbei wurden 31 cbm Sauerstoff und 24 cbm Leuchtgas verbraucht [2]).

Leider fand sich bei der Prüfung, dass die Legirung weder das verlangte specifische Gewicht, noch die gewünschte Reinheit hatte, da, wie es scheint, durch ein unglückliches Versehen die Rutheniumrückstände mit verbraucht worden waren. Deville und andere Mitglieder der Commission trugen daher darauf an, dass man wieder von vorn anfangen müsse; sie wurden aber überstimmt, und Deville zog sich zurück.

[1]) Proc. Roy. Soc. 1879. — [2]) Compt. rend. 78, 1502.

Anstatt des von Johnson und Matthey benutzten Querschnittes zog die Commission die Form, Fig. 199, vor, machte aber dabei einen zweiten Fehler, indem sie die Stäbe nicht durch Aushobeln, sondern durch Ausziehen darstellen liess, obgleich Erstere schon 1873 Tresca darauf aufmerksam machten, dass man nur nach ihrem Verfahren mathematisch genaue und durchaus homogene Stäbe herstellen könne, während man durch Ausziehen bei dem grossen Druck, welcher erforderlich ist, weder genaue Gleichheit der Form, noch Gleichmässigkeit der Masse erlangen kann, da natürlich der Druck auf die Oberfläche viel bedeutender ist, als auf das Innere.

Fig. 199.



Das Endresultat war, dass man nach fünfjähriger Arbeit und mit grossen Kosten keinen einzigen Normalmeterstab von gleichförmiger Zusammensetzung oder vollkommener Form erhalten konnte. Die französische Regierung beschloss daher, Normalmaasse für das Kriegsministerium und für das des Ackerbaues und Handels bei der erwähnten Firma anfertigen zu lassen; dieselben wurden, was Reinheit und physikalische Eigenschaften betrifft, bei der Prüfung untadelhaft gefunden.

Die Analyse der Legirung ergab folgende Zusammensetzung:

Pt	Ir	Rh	Ru	Fe
89,41	10,17	0,17	0,10	0,06.

(545) Iridium ist nach dem Osmium und Ruthenium das am schwierigsten schmelzbare Platinmetall; es ist rein weiss, dem polirten Stahl an Glanz ähnlich, in der Kälte sehr spröde und nur bei Weissgluth etwas hämmerhar, hat das specif. Gew. 22,40 und ist merklich flüchtig [1]) (Deville und Debray). Gegen Chlor verhält es sich bei Weissgluth ähnlich wie Platin (Langer und Mayer).

Setzt man eine alkoholische Lösung des Sulfats dem Sonnenlichte aus, so setzt sich das Metall als schwarzes, äusserst fein vertheiltes Pulver ab, welches nach dem Waschen mit heissem Wasser und Trocknen noch energischer als Platinschwarz wirkt; die kleinsten Stäubchen, auf Papier gestreut, das mit Alkohol befeuchtet ist, erglühen und verwandeln sich dabei in grauen Schwamm. Iridiumschwamm erhält man auch durch Glühen von Iridiumsalmiak; derselbe oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft, giebt bei höherer Temperatur den Sauerstoff wieder ab und wird bei Weissgluth dichter und weiss.

Iridiumschwarz löst sich in Königswasser, sowie auch in geringer Menge das mit viel Platin legirte Metall; das reine compacte wird aber davon nicht angegriffen. Schmilzt man es mit saurem Kaliumsulfat, oder bei Luftzutritt mit Alkalien, so wird es oxydirt; mit Chlor vereinigt es sich bei dunkler Rothgluth.

---

[1]) Compt. rend. 81, 839.

Hält man das Metall in die Mitte einer Weingeistflamme, so überzieht es sich mit einer schwarzen, moosähnlichen, zarten Schichte, welche die Zusammensetzung IrC_4 hat und sich leicht an der Luft entzündet. Das Metall wird dabei von Kohlenstoff ganz durchdrungen und dunkelgrau. Auch die Oxyde, in kohlenstoffhaltigen Gasen oder Dämpfen erhitzt, werden unter Feuererscheinung in Kohlenstoffiridium verwandelt.

Iridium und Sauerstoff.

(546) Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3. Das compacte Metall wird beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff nicht verändert, aber im fein vertheilten Zustande wird es leicht in das Sesquioxyd verwandelt; sehr eigenthümlich ist, dass das Oxyd sich wieder zu zersetzen anfängt, wenn man es über 800° erhitzt, und bei 1000° vollständig in Sauerstoff und das Metall zerfällt, welches daher bei dieser oder irgend einer höheren Temperatur ganz unveränderlich ist [1]). Am besten gewinnt man das Oxyd, wenn man Kaliumiridiumchlorid mit Soda gemischt auf dunkle Rothgluth erhitzt:

$$2\,K_2IrCl_6 + 4\,Na_2CO_3 = Ir_2O_3 + 8\,NaCl + 4\,KCl + 4\,CO_2 + O.$$

Man zieht es mit Wasser aus und wäscht dann mit Salmiaklösung, weil reines Wasser etwas lösend wirkt und erhitzt dann zur Entfernung des anhaftenden Salmiaks. Um etwas Alkali zu entfernen, behandelt man es mit einer verdünnten Säure und erhält es so als ein zartes, blauschwarzes Pulver.

Iridiumsesquioxyd wird, wie schon früher erwähnt, in der Porcellanmalerei verwendet; für sich allein giebt es eine sehr schöne schwarze Farbe, und mit Zinkoxyd gemischt, graue Töne.

Iridiumsesquihydroxyd, $Ir_2(OH)_6$, wird wie die entsprechende Rhodiumverbindung gewonnen und verhält sich derselben sehr ähnlich. Setzt man zu der Lösung eines Doppelsalzes des Sesquichlorids wenig Kalilauge und lässt es in einer verschlossenen Flasche stehen, so entsteht ein gelblich-grüner Niederschlag, der sich leicht in Alkalien löst und an der Luft rasch oxydirt.

Iridiumdioxyd, IrO_2, ist ein schwarzes Pulver, das man durch Erhitzen des Hydroxyds in einem Kohlendioxydstrome erhält und welches in Säuren unlöslich ist.

Zur Darstellung von Iridiumdioxyd erhitzt G. Geisenheimer [2]) iridiumsaures Kalium mit dem 15fachen Gewicht eines Gemisches von äquivalenten Mengen von Chlorkalium und Bromkalium eine Stunde lang im Platintiegel, und wäscht den Rückstand zuerst mit Wasser, dann mit Königswasser aus. Das Iridiumdioxyd resultirt in mikro-

---

[1]) Deville und Debray, Compt. rend. 87, 441. — [2]) Compt. rend. 10, 855.



skopischen Nadeln. Iridiummetall im Sauerstoffstrome erhitzt, liefert dieselbe Verbindung, aber im amorphen Zustande.

Iridiumtetrahydroxyd, $Ir(OH)_4$, entsteht durch Oxydation des Sesquihydroxyds an der Luft oder durch Fällen des Tetrachlorids mit einem Alkali. Es ist ein schweres, indigoblaues Pulver, das in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure fast unlöslich ist, sich aber in Salpetersäure vollkommen, wenn auch langsam, löst; die indigoblaue Lösung wird beim Erhitzen grün und dann braun.

Salze des Iridiums.

(547) Iridium bildet zwei Reihen von Salzen, welche den Hydroxyden entsprechen; ausser diesen hat Seubert[1]) einige andere kurz beschrieben, welche dem unbekannten Monoxyd, IrO, entsprechen.

Als er Iridium von Rhodium nach Bunsen's Methode mit Hülfe von saurem Natriumsulfit trennte, erhielt er folgende Doppelsalze:

Rahmgelbe Krystallschuppen .	$IrSO_3 + 3\,Na_2SO_3 + 10\,H_2O$,
Breite, milchweisse Nadeln .	$IrH_2(SO_3)_2 + 3\,Na_2SO_3 + 4\,H_2O$.
Feine weisse Nadeln . . .	$IrH_2(SO_3)_2 + 3\,Na_2SO_3 + 10\,H_2O$.

Diese Salze reagiren sauer, sind in kaltem Wasser fast unlöslich und werden von heissem Wasser und Säuren zersetzt.

Wenn man Iridiumsalmiak mit wässeriger schwefliger Säure auf 70° erhitzt, so erhält man eine im auffallenden Lichte olivenfarbene, und im durchfallenden rothbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Eindampfen ein moosgrünes Krystallpulver ausscheidet. Löst man es in Wasser und concentrirt, so krystallisirt zuerst Iridoammoniumchlorid heraus, und aus der Mutterlauge erhält man die Säure $H_2SO_3IrCl_2$, $4\,NH_4Cl$ in orangerothen Nadeln, welche mit Alkalien rothe, krystallinische Salze bildet, wie $K_2SO_3IrCl_2$, $2\,NH_4Cl + 4\,H_2O$, das in kleinen Schuppen, und $(NH_4)_2SO_3IrCl_2$, $2\,NH_4Cl + 4\,H_2O$, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt.

Iridosalze.

(548) Iridochlorid, Ir_2Cl_6, erhält man durch Erhitzen eines seiner Doppelsalze mit Schwefelsäure; giesst man dann die Masse in Wasser, so gehen die Sulfate der Alkalimetalle in Lösung, während Iridochlorid als hell olivengrünes, in Säuren und Alkalien unlösliches Pulver zurückbleibt. In Lösung erhält man es, wenn man die blaue salzsaure Lösung des Tetrahydroxyds mit Schwefeldioxyd behandelt, bis sie grün geworden ist.

Kaliumiridochlorid, $K_6Ir_2Cl_{12} + 6\,H_2O$, stellt man am besten aus dem entsprechenden Iridisalze dar, das man mit Schwefelwasserstoff-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1761.



wasser erhitzt und dann die olivengrüne Lösung, mit Kaliumchlorid vermischt, krystallisiren lässt. Es bildet grüne, schiefe Prismen, die leicht an der Luft verwittern.

Natriumiridochlorid, $Na_6Ir_2Cl_{12} + 4H_2O$, erhält man ähnlich wie das vorhergehende Salz in grossen, olivengrünen oder braunen, triklinen Krystallen.

Ammoniumiridochlorid, $(NH_4)_6Ir_2Cl_{12} + 3H_2O$, bildet sich beim Verdunsten des Natriumsalzes mit concentrirter Salmiaklösung und krystallisirt in dunkel olivengrünen, mit dem entsprechenden Rhodiumsalz isomorphen Prismen.

Iridobromid, $Ir_2Br_6 + 8H_2O$. Wenn man das blaue Hydroxyd in Bromwasserstoff löst, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche beim Verdampfen Brom abgiebt und hell olivengrüne, sechsseitige kleine Krystalle von obiger Zusammensetzung absetzt, die leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich sind und bei 100° unter Verlust des Krystallwassers braun werden.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes scheiden sich stahlblaue, im durchfallenden Lichte braunroth erscheinende Nadeln von Iridowasserstoffbromid, $H_6Ir_2Br_{12} + 6H_2O$, aus, welche bei 100° unter Wasserverlust zu einer braunrothen Masse schmelzen und leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Lösung zersetzt Carbonate unter Bildung von Iridobromiden.

Kaliumiridobromid, $K_6Ir_2Br_{12} + 6H_2O$, bildet lange, olivengrüne, lebhaft glänzende, vierseitige Nadeln, die an der Luft verwittern, hellgrün und undurchsichtig werden, und in Wasser löslich sind.

Ammoniumiridobromid, $(NH_4)_6Ir_2Br_{12} + 3H_2O$, erhält man durch Reduction des entsprechenden Iridobromids mit Schwefeldioxyd und Neutralisiren mit Ammoniumcarbonat. Es krystallisirt in dunkel olivengrünen Säulen und ist isomorph mit dem entsprechenden Rhodiumsalz, mit welchem es in allen Verhältnissen zusammenkrystallisirt.

Iridosulfit, $Ir_2(SO_3)_3 + 6H_2O$. Wird das Hydroxyd in Wasser aufgeschwemmt längere Zeit mit Schwefeldioxyd behandelt, so geht es theilweise in Lösung, während ein braungrünes basisches Salz ungelöst bleibt. Lässt man die Lösung verdunsten, so scheidet sich das normale Sulfit als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der kaum in Wasser, leicht aber in verdünnten Säuren löslich ist.

Iridisalze.

(549) Iridichlorid, $IrCl_4$, erhält man durch Auflösen des fein vertheilten Metalles in Königswasser oder des blauen Hydroxyds in Salzsäure; wenn diese Lösung bei höchstens 40° verdampft wird, so erhält man eine schwarze, an den Kanten dunkelroth durchscheinende

Masse, die etwas Sesquichlorid enthält und an der Luft zerfliesst. Die concentrirte Lösung ist ölig, fast schwarz, lässt das Licht in dünnen Schichten mit gelbrother Farbe durchfallen, wird bei grösserer Verdünnung gelb und entwickelt beim Kochen, unter Chlorentwickelung, Sesquichlorid.

Die salzsaure Lösung enthält wahrscheinlich Iridiwasserstoffchlorid, H_2IrCl_6, dem die folgenden Iridichloride entsprechen.

Kaliumiridichlorid, K_2IrCl_6, erhält man durch Zusatz von Kaliumchlorid zu der salzsauren Lösung und Abdampfen in kleinen, schwarzrothen regulären Octaëdern, welche wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und sich nicht in gesättigten Salzlösungen oder Alkohol lösen [1]).

Natriumiridichlorid, $Na_2IrCl_6 + 6H_2O$, ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in fast schwarzen Tafeln oder Säulen, die mit dem entsprechenden Platinsalz isomorph sind.

Ammoniumiridichlorid oder Iridiumsalmiak, $(NH_4)_2IrCl_6$, wird aus der sauren Lösung des Chlorids durch Salmiak als dunkel kirschrothes Pulver gefällt, das aus kleinen schwarzrothen Octaëdern besteht.

Iridibromid, $IrBr_4$; die blaue Lösung des Hydroxyds in Bromwasserstoff, welche wahrscheinlich Iridiwasserstoffbromid, H_2IrBr_6, enthält, hinterlässt beim Abdampfen mit Salpetersäure eine blaue, zerfliessliche Krystallmasse.

Mit anderen Bromiden bildet es schön krystallisirte Iridibromide, wie K_2IrBr_6, welches in undurchsichtigen, lebhaft glänzenden, schwarzblauen, regulären Octaëdern krystallisirt.

Iridijodid, IrJ_4, erhält man durch Kochen der salzsauren Lösung des Chlorids mit Kaliumjodid als schwarzes Pulver, das sich leicht in den Jodiden der Alkalimetalle mit rubinrother Farbe löst und mit denselben schön krystallisirte Doppelsalze bildet.

Iridonitrite.

(550) Diese Verbindungen sind von Gibbs [2]) untersucht worden.

Iridonitroxylsäure, $H_6Ir_2(NO_2)_{12}(OH)_6$, bildet blassgelbe, leicht lösliche Nadeln.

Kaliumiridonitrit, $K_6Ir_2(NO_2)_{12} + 2H_2O$, wird in schönen, grünlich-gelben Krystallen erhalten und ist, wie das ihm ähnliche und analog zusammengesetzte Natriumsalz, leicht in Wasser löslich.

---

[1]) Ueber Iridiumphosphorchloride, sowie über Iridiumphosphorbromide, vergl. G. Geisenheimer, Compt. rend. 111, 40. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 280.

Kocht man eine Lösung von Kaliumiridichlorid mit überschüssigem Kaliumnitrit, so erhält man ein gelbes, krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $3\,K_6Ir_2(NO_2)_{12} + K_6Ir_2Cl_{12}$, das selbst in kochendem Wasser wenig löslich ist und von kalter Salzsäure nicht angegriffen wird.

Iridammoniumverbindungen.

(551) Iridosammoniumchlorid, $Ir(NH_3)_2Cl_2$, erhält man durch Erhitzen einer Lösung von Iridochlorid mit überschüssigem Ammoniumcarbonat und Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure als gelbes, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Das entsprechende Hydroxyd ist unbekannt und von anderen Salzen nur das Sulfat $Ir(NH_3)_2SO_4$ dargestellt, welches durch Erhitzen des Chlorids mit Schwefelsäure erhalten wird und in leicht löslichen orangefarbigen Blättern krystallisirt.

Iridodiammoniumchlorid, $Ir(NH_4)_4Cl_2$, entsteht durch anhaltendes Kochen des vorhergehenden Chlorids mit überschüssigem Ammoniak. Beim Erkalten scheidet es sich als weisslicher Niederschlag aus, der durch kochendes Wasser unter Ammoniakverlust zersetzt wird. Das Hydroxyd ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Das Sulfat wird aus dem Chlorid erhalten und krystallisirt in rhombischen Prismen, welche leicht in heissem Wasser löslich sind und beim Erhitzen verpuffen.

Iridopentammoniumchlorid, $Ir_2(NH_3)_{10}Cl_6$. Um dieses Salz darzustellen, vermischt man eine verdünnte Lösung von Ammoniumiridochlorid mit dem gleichen Raumtheil Ammoniak und lässt in ganz damit gefüllten und verschlossenen Flaschen vier Wochen lang an einem warmen Orte stehen. Die rosenrothe Lösung wird in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt und dann, mit Salzsäure gesättigt, eingedampft. Das sich ausscheidende krystallinische Pulver wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem, mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser umkrystallisirt. Es ist ein hell fleischfarbiges, krystallinisches, sehr schwer lösliches Pulver, das, mit Wasser und Silberoxyd erwärmt, eine rosenrothe, alkalische Lösung des Hydroxyds giebt, aus der man die anderen Salze darstellt. Dieselben sind fleischfarbig, krystallinisch und neutral, mit Ausnahme des Carbonats, $Ir_2(NH_3)_{10}(CO_3)_3 + 3\,H_2O$, welches alkalisch reagirt.

Irididiammoniumchlorid, $Ir(NH_3)_4Cl_4$. Wenn man Iridosammoniumchlorid allmälig mit concentrirter Salpetersäure versetzt und erwärmt, so verwandelt es sich in Irididiammoniumchloronitrat, $Ir(NH_4)_4Cl_2(NO_3)_2$, das aus heissem Wasser in gelblichen, glänzenden Blättern krystallisirt. Setzt man überschüssige Salzsäure zu seiner Lösung, so fällt das Chlorid aus, das aus kochendem Wasser in violetten Octaëdern krystallisirt. Aus seiner Lösung fällt Silbernitrat nur die Hälfte des Chlors; verdampft man das Chloronitrat mit verdünnter

Schwefelsäure, so erhält man das Chlorosulfat, $Ir(NH_3)_4Cl_2SO_4$, in feinen grünlichen Nadeln[1]).

Iridium und Schwefel.

(552) Iridiummonosulfid, IrS. Das Metall verbrennt, in Schwefeldampf geglüht, zu dieser Verbindung, welche wie Bleiglanz aussieht.

Iridiumsesquioxyd, Ir_2S_3, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Iridosalzes als brauner Niederschlag erhalten, der in reinem Wasser etwas löslich ist und sich leicht in Kaliumsulfid und Salpetersäure löst. Nach den Untersuchungen von Antony (Gaz. chim. **23**, 184) besitzt der durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag die Zusammensetzung $2\,IrS_2 + Ir_2S_3$.

Iridiumdisulfid, IrS_2, bildet sich beim Glühen des pulverförmigen Metalles mit Schwefel und Soda und bleibt beim Auswaschen der Schmelze mit Wasser als schwarzes Pulver zurück.

Antony erhielt dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Chloriridiumlithium (durch Ueberleiten von Chlor über ein Gemenge von Iridium und Chlorlithium erhalten) bei einer Temperatur zwischen 4 und 7°, in Form einer braunen Masse, welche gegen Salzsäure und Salpetersäure indifferent und unlöslich in Schwefelalkalien ist. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf dasselbe bildet sich Iridiumsulfat (Gaz. chim. **23**, 184).

Iridium und Phosphor.

(553) Iridiumphosphid, Ir_2P, bildet sich leicht, wenn man Phosphor zu auf Weissgluth erhitztes Iridium setzt, wobei die Verbindung schmilzt und beim Erkalten zu einer stahlgrauen Masse erstarrt, welche fast so hart wie Rubin ist, von Säuren nicht angegriffen wird und an der Luft sich nicht verändert. Erhitzt man sie wiederholt mit Kalk, so wird ihr der Phosphor entzogen, welches Verhalten man benutzt, um Spitzen von Stahlfedern und andere Gegenstände aus Iridium darzustellen[2]).

Iridicyanide.

(554) Diese Verbindungen, welche den Ferricyaniden entsprechen, sind von Martius[3]) genauer untersucht worden.

Iridicyansäure, $H_6Ir_2(CN)_{12}$, erhält man durch Zersetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure; sie ist sehr leicht in Wasser

[1]) Ueber die Iridiumammoniakverbindungen vergl. W. Palmaer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 15; **24**, 2090. — [2]) Dudley, Chem. News **45**, 168. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 357.



und Alkohol löslich, weniger in Aether, aus welchem sie sich in krystallinischen Krusten ausscheidet. Sie hat eine saure Reaction und einen ekelerregenden Geschmack; Salzsäure fällt aus ihrer Lösung grünes Iridicyanid.

Kaliumiridicyanid, $K_6Ir_2(CN)_{12}$, wird durch Erhitzen des Metalles mit gelbem Blutlaugensalz oder Schmelzen von Ammoniumiridichlorid mit Kaliumcyanid, sowie bei der Zersetzung des Baryumsalzes mit Kaliumsulfat erhalten. Es krystallisirt in tetragonalen, farblosen Prismen, welche leicht in Wasser und nicht in Alkohol löslich sind und ist ein sehr beständiger Körper, der beim Erhitzen in Chlor und Salzsäuregas nicht angegriffen wird.

Bariumiridicyanid, $Ba_3Ir_2(CN)_{12} + 18H_2O$. Um dieses Salz darzustellen, fällt man das rohe Kaliumsalz mit Kupfersulfat und zersetzt den Niederschlag mit Barytwasser; es bildet harte, durchsichtige, wahrscheinlich tetragonale Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen, an der Luft verwittern und von Säuren kaum angegriffen werden.

Erkennung und Bestimmung des Iridiums.

(555) In einer nicht zu verdünnten Lösung erzeugt Salmiak einen dunkelrothen, krystallinischen Niederschlag; wenn daher Platinsalmiak dunkel gefärbt ist, so zeigt dies an, dass er iridiumhaltig ist. Von Platin unterscheidet er sich auch dadurch, dass Kalilösung aus dem Chlorid etwas Kaliumiridichlorid fällt und die farblose Lösung beim Erwärmen und Luftzutritt erst röthlich und dann blau wird.

Schwefelwasserstoff entfärbt die Lösung eines Iridisalzes unter Abscheidung von Schwefel und dann schlägt sich braunes Sulfid nieder, das in Ammoniumsulfid löslich ist.

Quantitativ bestimmt man Iridium wie Platin als Metall.

Das Atomgewicht wurde zuerst von Berzelius [1]) durch eine einzige Analyse des Kaliumiridichlorids festgestellt und daraus zu 196,7 berechnet. Neuerdings hat aber C. Seubert [2]) durch eine Reihe sorgfältiger Versuche gefunden, dass es 192,5 ist.

Palladium.

Pd = 106,24.

(556) Im Jahre 1803 wurde von London aus ein Circular ausgeschickt, ein neues Metall, Palladium genannt, sei bei dem Handlungshause Forster zu verkaufen. Dasselbe lautete:

„Palladium oder neues Silber, besitzt unter anderen Eigenschaften folgende, aus denen hervorgeht, dass es ein neues edles Metall ist.

---

[1]) Pogg. Ann. 13, 435. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1767.

„1. Es löst sich in reinem Scheidewasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. 2. Eisenvitrol schlägt es aus dieser Lösung im regulinischen Zustande nieder, gerade wie Gold aus seiner Lösung in Königswasser. 3. Verdampft man die Lösung, so erhält man einen rothen Kalk, der sich in Salzsäure und anderen Säuren löst. 4. Es wird durch Quecksilber und alle Metalle, ausgenommen Gold, Platin und Silber, gefällt. 5. Nach dem Hämmern hat es das specif. Gew. 11,3, aber nachdem es ausgewalzt ist, 11,8. 6. In einem gewöhnlichen Feuer läuft die Oberfläche etwas an und färbt sich blau; aber es erlangt den Glanz wieder, wie andere edle Metalle, wenn man es stärker erhitz 7. Selbst bei der höchsten Temperatur eines Schmiedefeuers ist es kaum schmelzbar. 8. Wenn man aber das erhitzte Metall mit einem Stückchen Schwefel berührt, so fliesst es so leicht wie Zink."

Chenevix [1]), welcher glaubte, es stecke ein Betrug dahinter, kaufte den ganzen Vorrath und zog aus seiner Untersuchung den Schluss, es sei ein eigenthümlich dargestelltes Platinamalgam. Hierauf erschien ein neues Schreiben, worin eine bedeutende Belohnung dem versprochen wurde, welcher nach Chenevix' Angabe oder irgend einem anderen Verfahren auch nur ein Gran darstellen könne; aber Niemand meldete sich, und verschiedene deutsche Chemiker versuchten vergeblich, das neue Metall darzustellen. Wollaston [2]) zeigte dann 1804 an, dass er der Entdecker des Palladiums sei, dessen Namen er dem 1802 entdeckten Planeten Pallas entlehnte; er beschrieb zugleich das Verfahren, dasselbe aus dem Platinerz zu gewinnen.

Palladium findet sich ziemlich rein mit Platin in Brasilien und mit Gold bei Tilkerode im Harze. Ferner ist es in den meisten Platinerzen enthalten, und mit Gold legirt kommt es an verschiedenen Orten in Südamerika vor. Wilm [3]) berichtet über ein Vorkommen von Palladium im Kaukasus, als Palladiumgold.

Um Palladium von anderen Platinmetallen zu trennen, benutzt man sein Verhalten, dass es von Mercuricyanid in neutraler Lösung als Palladiumdicyanid gefällt wird. Ein anderes Verfahren gründet sich darauf, dass Kaliumjodid es aus der Lösung des Dichlorids als Palladiumdijodid niederschlägt; letztere Reaction hat Bunsen benutzt, um aus den in der Petersburger Münze gewonnenen Niederschlägen, welche alle anderen Platinmetalle enthalten, reines Palladium darzustellen [4]).

Einfacher gewinnt man es rein aus dem im Handel vorkommenden Metall, welches, wie auch die anderen Platinmetalle, in den Fabriken, in welchen Platin verarbeitet wird, gewonnen wird. Ueber die Trennung der Platinmetalle im Grossen haben Philipp [5]) und Guyard [6]) Mittheilungen gemacht.

---

[1]) Phil. Trans. 1803, p. 290. — [2]) Ibid. 1804, p. 428; 1805, p. 316. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 300. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 146, 265. — [5]) Dingl. polytechn. Journ. 220, 95. — [6]) Compt. rend. 56, 1177.



Um das Handelsmetall zu reinigen, kann man oben erwähnte Reactionen benutzen, oder man setzt zu der möglichst säurefreien Lösung Ammoniak, bis der entstandene Niederschlag sich wieder löst, und leitet Salzsäure ein, welche gelbes Palladosammoniumchlorid fällt, während Kupfer und Eisen in Lösung bleiben. Der gewaschene Niederschlag hinterlässt beim Glühen unter starkem Stäuben schwammiges Palladium, ebenso erhält man das Metall durch Glühen des Jodids, Cyanids oder des Ammoniumpalladochlorids.

(557) Es schmilzt am leichtesten unter den Platinmetallen; das geschmolzene Metall spratzt beim Erkalten wie Silber. Seine Farbe gleicht der des Platins; es hat das specif. Gew. 11,4 bei 22,5° (Deville und Debray). Bei der Schmelzhitze des Iridiums fängt es an zu kochen und stösst unter drehender Bewegung grüne Dämpfe aus, welche sich zu einem braunen, aus Metall und Oxyd bestehenden Beschlag verdichten.

Palladium ist dimorph; das in Brasilien vorkommende bildet gewöhnlich Körner, unter denen sich kleine Octaëder finden; dasselbe enthält etwas Platin und Iridium und hat das specif. Gew. 11,3 bis 11,8; das vom Harz findet sich in kleinen, hexagonalen Tafeln zusammen mit Bleiselenid (weshalb es zuerst für Palladiumselenid gehalten wurde) auf Gold sitzend und wird von Dana[1]) Allopalladium genannt.

Erhitzt man Palladium zur dunklen Rothgluth, so läuft es violett und blau an; bei höherer Temperatur wird es wieder blank und bleibt es auch, wenn man es durch Eintauchen in Wasser rasch abkühlt. Erhitzt man es mit dem Knallgasgebläse zum Sieden, so verbrennt es mit Funkensprühen; es löst sich in heisser Salpetersäure, besonders leicht, wenn dieselbe salpetrige Säure enthält, oder wenn das Metall mit Kupfer oder Silber legirt ist. In Schwammform löst es sich in Salzsäure bei Luftzutritt und das compacte Metall, wenn man Chlor einleitet. Es ist auch in kochender, concentrirter Schwefelsäure und in geschmolzenem saurem Kaliumsulfat löslich. Das Palladium findet keine ausgebreitete Anwendung; wegen seiner Unveränderlichkeit an der Luft und silberähnlichen Farbe benutzt man es zur Darstellung der graduirten Scalen für astronomische Instrumente und als dünnen Ueberzug für versilberte Metallwaaren, da es die Schönheit der Farbe nicht beeinträchtigt und von Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird, weshalb es auch statt Gold von Zahnärzten benutzt wird.

Palladium und Wasserstoff.

(558) Palladiumhydrogenid, Pd_2H. Diese Verbindung, welche von Graham[2]) entdeckt wurde, ist schon im ersten Bande (s. Wasser-

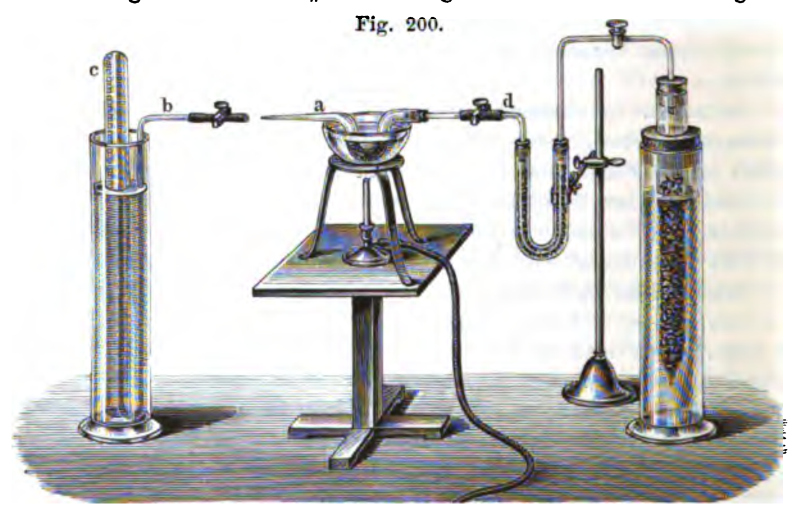
[1]) Syst. Min. Ed. 5, 12. — [2]) Phil. Mag. [4] 32, 516.



stoff) beschrieben worden. Sie entsteht, wenn man Wasserstoff über das rothglühende Metall leitet oder es in der Kälte mit frei werdendem Wasserstoff in Berührung bringt; seine Bildung findet unter Wärmeentwickelung statt [1]); es hat die Farbe und den Glanz des reinen Metalles, ist sehr zähe, leitet die Elektricität und zeigt deutlichen Magnetismus. Palladiumhydrogenid hat das specif. Gew. 11,06 und die Eigenschaft, wechselnde Mengen von Wasserstoff zu absorbiren [2]). An der Luft erhitzt es sich zuweilen plötzlich unter Bildung von Wasser; gewöhnlich ist es aber an der Luft und im Vacuum unveränderlich und giebt erst beim Erhitzen Wasserstoff ab.

Um die Beladung von Palladium mit Wasserstoff zu zeigen, ist der von Wöhler [3]) angegebene Apparat, Fig. 200, geeignet, welchen er wie folgt beschreibt: „*c* ist ein getheiltes Rohr von wenigstens

Fig. 200.



100 ccm Inhalt, das in dem mit Wasser gefüllten Cylinder steht; *b* eine sehr enge Glasröhre, deren zweiter Schenkel bis unter das Ende des Rohres *c* taucht; *a* ein Rohr zur Aufnahme des Palladiums, so gestaltet, dass es in einem Gefässe mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung erhitzt werden kann."

„Dieses Rohr steht durch die Trockenröhre mit einem constant wirkenden Wasserstoffapparate oder Gasbehälter in Verbindung. Um den Versuch auszuführen, verfährt man auf folgende Weise: In das Rohr *a* giebt man 1 bis 2 g Palladium, und setzt es, während das eine Ende noch offen bleibt, mit dem Wasserstoffapparat in Verbindung. Während es in der siedenden Salzlösung steht, lässt man längere Zeit (arsenfreies) Wasserstoffgas durch den Apparat streichen. Unterdessen

---

1) Favre, Compt. rend. 71, 214. — 2) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 78, 686. — 3) Liebig's Ann. 184, 130.

füllt man das Rohr *c* mit Wasser, was durch Saugen bei *b* mit Hülfe des Quetschhahnes leicht zu bewirken ist."

„Nach etwa $^1/_2$ Stunde nimmt man die Salzlösung weg und lässt das Palladium langsam erkalten, während man noch fortwährend Gas langsam darüber streichen lässt. Nach völligem Erkalten unterbricht man den Gasstrom durch Schliessen des Hahnes von *d*, verbindet das andere Ende des Rohres *a* mit der Glasröhre *b* und löst den Quetschhahn."

„Erhitzt man nun mittelst einer Gasflamme das Palladium, so wird der eingeschlossene Wasserstoff wieder frei und erfüllt das Rohr *c*. Lässt man das Metall wieder erkalten, so nimmt es beim Eintritt einer gewissen Temperatur wieder allen Wasserstoff auf und das Wasser steigt wieder bis an die Mündung des Rohres *c*. — Der Apparat könnte also, wenn er gut schliesst, zu beliebiger Wiederholung des Versuches stehen bleiben, namentlich bei Anwendung von Glashähnen statt der Kautschukverbindungen."

Mit Hülfe eines Projectionsapparates lässt sich die Absorption von Wasserstoff durch Palladium in interessanter Weise demonstriren, wenn man in einen kleinen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glastrog einerseits einen spiralförmig aufgerollten Palladiumdraht und andererseits ein Stückchen Platinblech eintaucht und ersteren mit dem negativen und das Platin mit dem positiven Pol einer Stromquelle verbindet. Schliesst man den Strom, so beobachtet man auf der Projectionswand am Platinpol das Auftreten einer Unzahl kleiner Gasbläschen, während am Palladiumpol kein Gas sichtbar ist. Ist das Palladium mit Wasserstoffgas gesättigt, so tritt erst Gasentwickelung ein. Dreht man nun die Pole um, so dass Sauerstoff am Palladiumpol auftritt, so wird das Sauerstoffgas zunächst zur Oxydation des Wasserstoff-Palladiums benutzt, in Folge dessen wiederum keine Gasentwickelung sichtbar ist; desto reichlicher ist dies am Platinpol der Fall, an welchem die doppelte Menge Gas wie im ersteren Falle entwickelt wird. Ist aller Wasserstoff im Palladium oxydirt, so treten die Sauerstoffbläschen der ganzen Länge des Drahtes nach auf. Das Palladium ist nunmehr wieder fähig, neue Mengen von Wasserstoff zu verdichten.

Bringt man mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech in ein Reagenzröhrchen, das man mit einem spitz ausgezogenen Röhrchen verschliesst und erhitzt, so entwickelt sich so viel Wasserstoff, dass man eine 2 cm lange Flamme etwa zwei Minuten brennend erhalten und schliesslich den in dem Röhrchen zurückbleibenden mit Verpuffung verbrennen kann.

Da das specifische Gewicht des Palladiumhydrogenids geringer als das des Metalles ist, so findet bei seiner Bildung Ausdehnung statt, welche man in verschiedener Weise zeigen kann. Nach Poggendorff[1])

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 74. Vergleiche auch: Dewar, Phil. Mag. [4] 37, 424 und C. Roberts, ibid. 38, 51.



bringt man eine sehr dünne Palladiumplatte und ein Stück Platinblech in verdünnte Schwefelsäure und verbindet dieses Plattenpaar mit einer kleinen Grove'schen Batterie von zwei Elementen in der Weise, dass sich das Palladium mit Wasserstoff beladen muss. Schon nach wenigen Minuten biegt es sich vom Platin ab und krümmt sich beträchtlich; dann fängt es an, sich wieder gerade zu biegen, und endlich tritt eine entgegengesetzte Krümmung ein, bis es mit dem Platin in Berührung kommt, wodurch der elektrolytische Vorgang sein Ende erreicht. Der Grund der doppelten Krümmung ist der, dass sich erst die eine und dann die andere Seite der Platte mit Wasserstoff sättigt. Nimmt man das Metall aus der Flüssigkeit, sobald das Maximum der ersten Krümmung erreicht ist, spült es ab, trocknet es und erhitzt es dann, so krümmt es sich im entgegengesetzten Sinne so rasch, dass die Platte sich förmlich aufrollt.

Ein anderer Apparat, um diese Erscheinungen in der Vorlesung zu zeigen, ist von H. Schiff beschrieben worden [1]).

Wenn glühendes Palladium in Knallgas gebracht wird, so vereinigen sich die Gase ohne Explosion, und bringt man es in eine Weingeist- oder Gasflamme, so bedeckt es sich mit einer dicken Russschicht. Eine ähnliche Erscheinung tritt ein, wenn man Palladiumschwamm in einem Strome von Aethylen erhitzt, welches dann in seine Elemente zerfällt, und zwar schon bei einer Temperatur, bei der das Gas für sich ganz unverändert bleibt.

Palladium und Sauerstoff.

(559) Palladiumhemioxyd, Pd_2O, ist ein schwarzes Pulver, welches sich beim Glühen der folgenden Verbindungen bildet; erhitzt man es zur dunkeln Rothgluth in Wasserstoff, so erglüht es intensiv, und Wasserdampf entwickelt sich mit explosionsartiger Heftigkeit. Säuren verwandeln es in das Metall und ein Palladosalz [2]).

Palladiummonoxyd, PdO, entsteht beim Glühen des Nitrats oder eines anderen Palladiumsalzes mit Kaliumcarbonat oder durch anhaltendes schwaches Glühen von Palladiumschwamm im Sauerstoffstrome (Willm [3]). Das nach ersterem Verfahren dargestellte Oxydul bildet dem Braunstein ähnliche, metallglänzende Stücke, die ein schwarzes Pulver geben, während das aus Palladiumschwamm erhaltene ein blaugrünes Pulver bildet, welches in Königswasser unlöslich ist. Es wird beim heftigen Glühen zu Metall reducirt und von Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Versetzt man ein Palladosalz mit Natriumcarbonat, so fällt dunkelbraunes Hydroxyd aus, welches sich leicht in Säuren löst, das wasserfreie Oxyd aber erst nach längerem Kochen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1727. — [2]) Kane, Phil. Trans. 1842, 1, 276. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 220.



Palladiumdioxyd, PdO_2, erhält man durch Kochen von Palladiumammoniumchlorid mit Natronlauge als schwarzes Pulver, das beim Erhitzen sich zunächst in das Monoxyd verwandelt. Löst man das Doppelsalz in kalter Kalilauge, so fällt beim Stehen gelbbraunes Hydroxyd als gallertartiger Niederschlag aus, der sich leicht in Säuren löst.

Palladosalze.

(560) Dieselben haben eine grüne, rothe oder braune Farbe und schmecken zusammenziehend, aber nicht metallisch.

Palladochlorid, $PdCl_2$, wird durch Erhitzen des Sulfids in trockenem Chlor, theils als rosenrothes Sublimat, theils in nicht sublimirten granatrothen Krystallen erhalten, welche sich langsam, aber vollständig in Wasser lösen. In Lösung erhält man es auch durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Salzsäure auf das Metall; beim Eindampfen über Aetzkalk erhält man rothbraune Prismen von $PdCl_2 + 2 H_2O$. Es verliert sein Wasser durch gelindes Erhitzen, und das wasserfreie Chlorid bleibt als schwarzbraune Masse, welche leicht ohne Zersetzung schmilzt, zurück. Bei Rothgluth schmilzt es, und giebt die Hälfte seines Chlors ab, wobei sich das Monochlorid, Pd_2Cl_2, bildet, welches beim Erkalten zu einer rothbraunen, krystallinischen Masse erstarrt, die ein hellrothes Pulver giebt, sehr zerfliesslich ist und sich in wässeriger Lösung zum Theil unter Abscheidung des Metalles zersetzt.

Palladochlorid bildet mit anderen Chloriden Doppelsalze.

Kaliumpalladochlorid, K_2PdCl_4, erhält man durch Auflösen des Metalles in mit Salpeter versetzter Salzsäure, oder wenn man die Lösung des Metalles in Königswasser durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreit und dann Kaliumchlorid zugiebt und ferner durch Glühen des Kaliumpalladichlorids. Es ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich und krystallisirt in vierseitigen Säulen, welche nach der Richtung der Hauptaxe betrachtet roth und nach den übrigen Richtungen hellgrün erscheinen [1]).

Ammoniumpalladochlorid, $(NH_4)_2PdCl_4$, entsteht beim Abdampfen einer Lösung des Chlorids mit Salmiak und bildet bronzegelbe, farbenspielende Prismen oder Nadeln, die sich in Wasser mit dunkelrother Farbe lösen.

Palladojodid, PdJ_2, erhält man durch Fällen des Chlorids mit Kaliumjodid als schwarzen, flockigen Niederschlag, der an der Luft getrocknet eine leicht zerreibliche Masse mit muscheligem Bruch bildet und sich etwas in Jodwasserstoff und leicht in Kaliumjodidlösung mit

---

[1]) Ueber Doppelbromüre des Palladiums siehe E. Smith und Wallace, Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 380.

weinrother Farbe löst. Schon bei 100° fängt es an, sich unter Jodabgabe zu zersetzen und zerfällt vollständig zwischen 300 und 360°. Die Lösung in Kaliumjodid liefert beim Eindampfen schwarzgraue, zerfliessliche Würfel.

Pallado sulfat, $PdSO_4 + H_2O$, gewinnt man durch Auflösen des Hydroxyds in Schwefelsäure oder des Metalles unter Zusatz von Salpetersäure; es bildet undeutliche, olivengrüne, zerfliessliche Krystalle. Viel Wasser zersetzt es unter Bildung des basischen Salzes $Pd(SO_4) + 7\,Pd(OH)_2$, das ein braunes, unlösliches Pulver ist.

Natriumpalladosulfit, $Na_6Pd(SO_3)_4 + 2\,H_2O$, erhält man als weissen, krystallinischen Niederschlag, wenn man Natronlauge zu einer mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösung des Chlorids setzt.

Palladiumnitrat, $Pd(NO_3)_2$, entsteht durch Auflösen des Metalles oder Oxyds in Salpetersäure und krystallisirt in langen, braungelben, rhombischen Prismen, die wahrscheinlich Wasser enthalten und sehr zerfliesslich sind. Wasser schlägt aus der Lösung ein braunes Pulver von $Pd(NO_3)_2 + 3\,Pd(OH)_2$ nieder.

Palladocyanid, $Pd(CN)_2$, wird als weissgelber Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von Quecksilbercyanid zu der Lösung eines Palladosalzes setzt; es löst sich in Kaliumcyanid zu Kaliumpalladocyanid, $K_2Pd(CN)_4 + 6\,H_2O$, welches in wasserhellen, dünnen, rhombischen Prismen krystallisirt.

Palladisalze.

(561) Obgleich sich das Dioxyd leicht in Säuren löst, so kennt man doch keines seiner einfachen Salze im reinen Zustande, da dieselben sich leicht in Palladosalze verwandeln.

Palladichlorid, $PdCl_4$, erhält man durch Auflösung des Metalles in concentrirtem Königswasser; die braune Lösung enthält jedenfalls die dem Platinichlorwasserstoff analoge Palladichlorwasserstoffsäure.

Kaliumpalladichlorid, K_2PdCl_6, erhält man auf Zusatz von Kaliumchlorid zu der Lösung des Metalles in überschüssigem Königswasser und vorsichtiges Abdampfen, oder wenn man die mit Chlor gesättigte Lösung von Palladiumchlorid mit überschüssigem Kaliumchlorid fällt. Es bildet zinnoberrothe oder braunrothe Octaëder mit Würfelflächen, welche in heisser verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung löslich sind, sich aber nicht in Wasser, das die Chloride der Alkalimetalle enthält, noch in Alkohol lösen.

Ammoniumpalladichlorid, $(NH_4)_2PdCl_6$, ist ein hochrothes, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Krystallpulver, das man durch Fällung der mit Chlor gesättigten Lösung des Chlorids erhält.

Uebergiesst man es mit Ammoniak, so tritt eine stürmische Entwickelung von Stickstoff ein und es bildet sich Ammoniumpalladochlorid:

$$3(NH_4)_2PdCl_6 + 2NH_3 = 3(NH_4)_2PdCl_4 + 6HCl + N_2.$$

Palladinitrite.

(562) Kaliumpalladinitrit, $K_2Pd(NO_2)_4$, erhält man auf Zusatz von Kaliumnitrit zu einer heissen Lösung von Kaliumpalladochlorid in klaren, gelben Prismen. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es mit zwei Molecülen Wasser in gelben Tafeln, die leicht verwittern. Von Säuren wird es in der Kälte nur langsam zersetzt.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumpalladiumnitrit entsteht eine sehr beständige Doppelverbindung von der Zusammensetzung $Pd(NO_2)_2K_2Cl_2$. Dieselbe Verbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf $PdCl_4K_2$, oder durch Einwirkung von Kaliumpalladiumnitrit auf dieses Salz [1]).

Silberpalladiumnitrit, $Ag_2Pd(NO_2)_4$, wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit Silbernitrat als krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus heissem Wasser in dunkelgelben, gestreiften Prismen krystallisirt.

Palladammoniumverbindungen.

(563) Dieselben sind von H. Müller [2]) näher untersucht worden und entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Palladosalze; sie bilden zwei Reihen, welche er als Palladamin- und Palladiaminsalze bezeichnete, die aber jetzt Palladosammonium- und Palladodiammoniumverbindungen genannt werden.

Palladosammoniumhydroxyd, $Pd(NH_3)_2(OH)_2$, erhält man durch Zersetzung des Sulfats mit Barytwasser oder des Chlorids mit Silberoxyd und Wasser. Die gelbe Lösung trocknet über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, ockergelben Masse ein. Die Lösung reagirt stark alkalisch, absorbirt begierig Kohlendioxyd, schmeckt herb und erzeugt auf der Zunge Unempfindlichkeit des berührten Theils. Sie fällt Kupfer- und Silbersalze und zersetzt Ammoniumsalze beim Kochen.

Palladosammoniumchlorid, $Pd(NH_3)_2Cl_2$, gewinnt man durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu Palladochlorid und Eindampfen, oder besser Fällen mit Salzsäure in feinen, gelben Nadeln, welche aus glänzenden, an einander gereihten Octaëdern bestehen und in Wasser fast unlöslich sind.

---

[1]) Vernes, Compt. rend. 115, 111. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 86, 341.

Palladosammoniumsulfat, $Pd(NH_3)_2SO_4$, stellt man durch Zersetzung des Chlorids mit Silbersulfat dar; es ist ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, orangegelben Octaëdern.

Palladodiammoniumhydroxyd, $Pd(NH_3)_4(OH)_2$, erhält man durch Zersetzung des Sulfats mit Barytwasser als farblose, krystallinische Masse, deren wässerige Lösung stark alkalisch ist, die Salze des Kupfers, Eisens, Kobalts, Nickels und Aluminiums, aber nicht die des Silbers, fällt und Ammoniumsalze zersetzt.

Palladodiammoniumchlorid, $Pd(NH_3)_4Cl_2$, bildet sich beim wiederholten Eindampfen des Palladochlorids mit Ammoniak und krystallisirt in farblosen, grossen, vierseitigen, monoklinen Prismen, welche leicht in Wasser löslich sind.

Palladodiammoniumsulfat, $Pd(NH_3)_4SO_4 + H_2O$, krystallisirt in grossen, vierseitigen Prismen und ist leicht in Wasser löslich.

Ausser diesen sind noch verschiedene andere Palladammoniumsalze bekannt, welche alle gut krystallisiren.

Cyanide des Palladiums.

(564) Palladocyanid, $Pd(CN)_2$, ist ein blassgelber Niederschlag, welcher entsteht, wenn man eine nicht zu verdünnte und keine freie Säure enthaltende Lösung eines Palladosalzes mit einer Lösung von Quecksilbercyanid versetzt. Seine Lösung in Kaliumcyanid giebt beim Verdampfen wasserhelle, dünne, rhombische Säulen von Kaliumpalladocyanid, $K_2Pd(CN)_4 + 3H_2O$, oder auch kleine Täfelchen von $K_2Pd(CN)_4 + H_2O$. Das Cyanid ist auch in Säuren und Ammoniak löslich; aus der letzteren Lösung erhält man Nadeln oder perlglänzende Krystallschuppen von Palladosammoniumcyanid, $Pd(NH_3)_2(CN)_2$.

Palladium und Schwefel.

(565) Palladiumhemisulfid, Pd_2S, erhält man durch Zusammenschmelzen von Palladosammoniumchlorid mit Soda, Schwefel und Salmiak als eine graue, geschmolzene Masse, die krystallinisch und auf den Bruchflächen lebhaft metallglänzend ist und selbst von Königswasser nur langsam angegriffen wird.

Palladiummonosulfid, PdS, entsteht beim Erhitzen des Metalles in Schwefeldampf unter Erglühen und bildet eine bläulich-weisse, harte, metallglänzende Masse mit blätterigem Bruch, die sich bei Rothgluth an der Luft nur langsam oxydirt. Als schwarzen Niederschlag erhält man es durch Fällen eines Palladosalzes mit Schwefelwasserstoff.

Palladiumdisulfid, PdS_2. Schmilzt man die vorhergehende Verbindung mit Soda und Schwefel, so bildet sich Natriumthio-

palladat, Na_2PdS_3, das in rothbraunen, schwach metallisch glänzenden Nadeln krystallisirt. Salzsäure zersetzt es unter Bildung des Disulfids, welches ein krystallinisches, schwarzbraunes Pulver ist, das sich leicht in Königswasser löst, und in Kohlendioxyd erhitzt, erst in das Monosulfid, und bei höherer Temperatur in das Hemisulfid übergeht.

Erkennung und Bestimmung des Palladiums.

(566) Charakteristisch für dieses Metall ist, dass aus seinen Salzlösungen Quecksilbercyanid gelbweisses Palladiumcyanid fällt, das in Salzsäure und Ammoniak löslich ist, und dass Kaliumjodid einen schwarzen Niederschlag von Palladiumjodid erzeugt, welcher in Salzsäure unlöslich ist. Durch diese Reactionen lässt es sich von allen Metallen, mit Ausnahme von Kupfer, trennen; das letztere kann man nach Wöhler aus der mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösung vorher als Cuprothiocyanat fällen. Quantitativ bestimmt man Palladium als Metall, entweder elektrolytisch [1]) oder durch Glühen des Cyanids oder des Jodids.

Das Atomgewicht des Palladiums wurde von Berzelius [2]) durch Analyse des Kaliumpalladochlorids zuerst ermittelt. Neuere Bestimmungen von Bailey und Lamb, Kessler und Smith, sowie Joly und Leidié führten zu den Werthen 106,9 und 105,4. Die letzten Bestimmungen rühren von E. H. Keiser und M. B. Breed her, welche gewogene Mengen von Palladiumammoniumchlorid, $Pd(NH_3Cl)_2$, durch Reduction im Wasserstoffstrome in Metall überführten. Dieselben gelangten zu der Zahl 106,246.

Platin.

Pt = 194,3.

(567) Dieses Metall scheint zuerst im 16. Jahrhundert beobachtet worden zu sein; denn Scaliger, welcher 1558 starb, bekämpfte in seiner Schrift „Exercitationibus exotericis de subtilitate" den Cardanus und auch dessen Ansicht, dass alle Metalle schmelzbar seien; denn in den Bergwerken Dariens habe man eine metallische Substanz gefunden, „*quod nullo igni, nullis Hispanicis artibus, hactenus liquescere potuit*". Da nun sich in dieser Gegend Platin findet, so ist es äusserst wahrscheinlich, dass der von Scaliger erwähnte Körper dieses Metall war; aber erst 200 Jahre später wurde es näher beachtet, und von nun an beschäftigten sich die Chemiker fortwährend mit ihm. Bestimmt wird seiner von Don Antonio de Ulloa, welcher an der französischen

---

[1]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 194. — [2]) Amer. Chem. Soc. 16, 20.

Expedition zur Gradmessung theilnahm, in dessen 1748 erschienenen „Relacion historica del Viage a la America meridional“ als eines unbearbeiteten metallischen Steines erwähnt, welcher, wenn er in grösserer Menge mit Gold vorkomme, das Ausschmelzen desselben verhindere. Als eigenthümliches Metall wurde es 1750 von Watson beschrieben, welcher es neun Jahre vorher von Charles Wood erhalten hatte. Derselbe brachte es von Jamaika mit, wohin es von Carthagena in Darien gekommen, und Watson betrachtete es als Halbmetall; genauer untersucht wurde es zunächst von Scheffer[1]), der es aus dem Goldsande des Flusses Pinto in Südamerika erhalten hatte und in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1752 seine Untersuchungen veröffentlichte, welche der Ueberschrift zufolge handeln „von dem weissen Gold, oder siebenten Metall, in Spanien *Platina del Pinto*, kleines Silber vom Pinto, genannt“ (*Plata*, Silber). Er beschreibt seine Unlöslichkeit in Scheidewasser und seine Löslichkeit in Königswasser, sowie dass es daraus wieder durch Quecksilber gefällt werde. Er fand es im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar und giebt an, man könne es mit Metallen legiren und mit Arsenik schmelzen. Er hält die Platina für ein wahres, edles Metall. Lewis[2]) veröffentlichte dann eine Reihe von Arbeiten über Platin, und in den Schriften der Berliner Akademie für 1757 erschien eine Untersuchung von Marggraf, aus der hervorzuheben ist, dass er die später für die analytische Chemie so wichtig gewordene Beobachtung machte, dass die Platinsolution mit den Laugensalzen, ausser dem Mineralalkali (Natron), eine orangegelbe Fällung gebe. In den Schriften der Pariser Akademie für 1758 folgt dann eine Arbeit von Macquer und Baumé, in welcher unter Anderem angegeben ist, dass man Platin im Focus eines starken Brennspiegels schmelzen könne, und dass das Metall früher so selten gewesen sei, weil die spanische Regierung verboten hatte, es in den Handel zu bringen, da es zur Verfälschung von Gold benutzt wurde, dem man ziemlich viel zusetzen kann, ohne dass es die Farbe merklich ändert. Weitere Untersuchungen wurden von Cronstedt 1764 und von Bergman 1777 in den Schriften der schwedischen Akademie veröffentlicht; der Letztere ermittelte namentlich genauer das Verhalten der Platinlösung gegen Alkalien. Gegen 1772 beschäftigte sich auch der kurpfälzische Gesandte, Graf von Sickingen in Paris, fleissig mit diesem Metall, stellte zuerst Platinblech und Platindraht dar und fand, dass mit Silber legirtes Platin in Salpetersäure löslich ist. Seine Versuche wurden der Akademie 1778 mitgetheilt, und im Deutschen erschien darüber 1782 seine Abhandlung: „Versuche über die Platina.“

Alle diese sowie noch spätere Arbeiten wurden mit südamerikanischem Platin angestellt; 1819 fand man in den Goldwäschereien am Ural Körner eines weissen Metalles, welches 1823 als Platin erkannt

[1]) Phil. Trans. 1750. — [2]) Phil. Trans. 1754, p. 638.



wurde. Diese Entdeckung gab Veranlassung zu der Reise, welche Humboldt, G. Rose und Ehrenberg 1829 zur wissenschaftlichen Erforschung dieses Gebietes unternahmen. Das gediegene Platin ist selten rein; man hat solches bis jetzt nur in Brasilien mit Palladiumkörnern zusammen gefunden. Das gewöhnliche Platinerz, wie es

Fig. 201.



genannt wird, enthält alle anderen Metalle dieser Gruppe, sowie Eisen und Kupfer u. s. w. Es findet sich selten in Würfeln oder Octaëdern, gewöhnlich in Körnern, manchmal in grösseren Klumpen im Flusssande oder Schuttlande in Choco, Neugranada, Brasilien, Peru, Californien, Borneo, Ostindien, Australien und an verschiedenen Orten am Ural, welche, besonders Nischny-Tagilsk und der Kreis Gloroblagodatski, die grösste Ausbeute liefern. Die grösste Masse, welche bislang gefunden

wurde, befindet sich im Demidow-Museum in St. Petersburg und wiegt 7,837 kg.

Im Jahre 1894 wurde in Nischny-Tagilsk ein Klumpen Platinerz im Gewichte von 6,876 kg (einem Werthe von rund 10000 Mk. entsprechend) gefunden. Das Stück lag im Flusssande, in welchem das

Fig. 202.



feine weisse Platin gefunden wird. Das Erz ging in den Besitz der Platinschmelze von G. Siebert in Hanau. Fig. 201 (a. v. S.) und Fig. 202 zeigen die Abbildung dieses äusserst seltenen Fundes. Nach einer Privatmittheilung des Herrn Siebert hat das Erz folgende Zusammensetzung:

Platin	87,3 Proc.,
Iridium	0,7 „
Rhodium	0,3 „
Palladium	0,5 „
Ruthenium	0,4 „
Unlösl. Osmiumiridium . . .	0,9 „
Eisen	9,0 „
Sand	0,8 „
	99,9 Proc.

Im Ural hat man Platin auch mit Chromeisenstein im Serpentin und in Brasilien mit Gold im Syenit gefunden [1]). Seltener kommt es an anderen Orten vor, wie in Borneo, welches jährlich 300 bis 400 kg liefert. Man hat es auch in der Grafschaft Wicklow in Irland, in Lappland, Californien und anderen Orten in den Vereinigten Staaten aufgefunden. Viele Mineralien enthalten es in kleiner Menge, wie die der Alpen, weshalb der Rheinsand etwa 0,0004 Proc. Platin enthält. Da es auch spurenweise in Blei- und Silbererzen vorkommt, so ist es gewöhnlich nebst Palladium in allem Silber enthalten. In dem Blicksilber von Commern und Mechernich in der Eifel fand Rössler 0,0058 Proc. Platin und 0,0053 Proc. Palladium.

Im Folgenden ist die Zusammensetzung verschiedener Sorten von Platinerz gegeben, welche von Deville und Debray [2]) analysirt wurden:

Fundort	Choco (Südamerika)	Californien	Oregon	Ural
Platin	86,20	85,50	51,45	76,40
Gold	1,00	0,80	0,85	0,40
Eisen	7,80	6,75	4,30	11,70
Iridium	0,85	1,05	0,40	4,30
Ruthenium . . .	1,40	1,00	0,65	0,30
Palladium	0,50	0,60	0,15	1,40
Kupfer	0,60	1,40	2,15	4,10
Osmiumiridium . .	0,95	1,10	37,30	0,50
Sand	0,05	2,95	3,00	1,40
	99,35	101,15	100,25	100,50

Die als Osmiumiridium bezeichnete Substanz ist eine Legirung von Osmium und Iridium, welche von Königswasser nicht angegriffen wird; der Sand enthält Quarz, Chromeisenstein, Hyacinth, Spinell und Titaneisenerz.

(568) Die Schwerschmelzbarkeit des Platins, sowie seine Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Reagentien haben es schon früh

[1]) Russland producirte in den Jahren 1880 bis 1890 durchschnittlich 197,5 Pud jährlich. — [2]) Ann. Chim. Phys. [3] 56, 449.



wünschenswerth erscheinen lassen, daraus Gefässe für chemische Laboratorien anzufertigen. Achard beschrieb 1784, dass, wenn man Arsen mit Platin zusammenschmelze und dann glühe, schmiedbares Platin zurückbleibe; er stellte daraus einen, wohl den ersten, Platintiegel dar. Dieselbe Methode befolgten von 1787 an Chabanneau und Jeannety in Paris, welche sich in der Bearbeitung des Platins auszeichneten. Platingefässe waren jedoch noch lange Seltenheiten, so dass V. Rose und Karsten 1801, als sie die Angaben von Guyton de Morveau und Desormes, dass das Kali aus Kalkerde und Wasserstoff, das Natron aber aus Bittererde und Wasserstoff zusammengesetzt sei, prüfen wollten, wegen Mangel an einem Platintiegel nicht zu sicheren Resultaten kommen konnten. Knight[1]) veröffentlichte 1800 ein Verfahren, schmiedbares Platin darzustellen; man solle die Auflösung des rohen Metalles mit Salmiak fällen, den trockenen Niederschlag in eine conische Form einstampfen, zum Glühen erhitzen und mittelst eines Stempels zusammendrücken. Das jetzt gebräuchliche Verfahren, um schmiedbares Platin darzustellen, wurde im Anfange dieses Jahrhunderts von einem Verwandten eines der jetzigen Theilhaber der berühmten Fabrik von Johnson, Matthey & Co. in London entdeckt, und in diesem Geschäfte wurde die Metallurgie des Platins zuerst praktisch ausgearbeitet. Veröffentlicht wurde diese Methode erst 1828 durch Wollaston[2]), nach dem sie gewöhnlich benannt wird; ob derselbe sie unabhängig entdeckte, ist nicht festgestellt; jedenfalls kannte er dieselbe schon im Anfang dieses Jahrhunderts und zog reichliche Einkünfte daraus. Sie besteht darin, das Erz mehrere Tage lang mit verdünntem Königswasser zu erwärmen, die klare Lösung mit Salmiak zu fällen, den gewaschenen Niederschlag gelinde zu glühen und das so erhaltene schwammförmige Platin in einem Holzgefässe mit einem hölzernen Pistill unter Wasser zu verreiben. Die feuchte Masse wird dann durch einen Stempel in einem Metallcylinder stark zusammengepresst und der Kuchen, zum starken Glühen erhitzt, auf einem Amboss ausgehämmert. Das Metall wird so zu einer dichten, zusammenhängenden Masse, die man beliebig auswalzen oder weiter verarbeiten kann.

Die auf diese Weise ermöglichte leichte Bearbeitung des Platins hat grossen Einfluss auf die Entwickelung der Chemie gehabt. Die heutige Generation kann sich kaum eine Vorstellung machen, wie man früher ohne Platingefässe, wie Tiegel, Schalen u. s. w., ohne Platinblech oder -Draht arbeiten konnte. Liebig sagt in seinen „chemischen Briefen“: „Ohne Platin wäre eine Mineralanalyse nicht ausführbar. Das Mineral muss aufgelöst, es muss aufgeschlossen, d. h. zur Auflösung vorbereitet werden. Glas und Porcellan, alle Arten von nichtmetallischen Schmelztiegeln werden durch die zur Aufschliessung die-

[1]) Tulloch's Phil. Mag. 6, 1. — [2]) Phil. Trans. 1829, 1, 1.



nenden Mittel zerstört, Tiegel von Gold und Silber würden in hohen Temperaturen schmelzen; das Platin ist wohlfeiler als Gold, härter und dauerhafter als Silber, in den gewöhnlichen Temperaturen unserer Oefen unschmelzbar, es wird durch Säuren, es wird von kohlensauren Alkalien nicht angegriffen, es vereinigt in sich die Eigenschaften des Goldes und des unschmelzbaren Porcellans. Ohne Platin würde heute vielleicht die Zusammensetzung der meisten Mineralien unbekannt sein."

Auch in der chemischen Industrie werden Platinapparate mit Vortheil angewandt, wie in der Fabrikation der Schwefelsäure, in der Scheidung edler Metalle und zur Darstellung von Sauerstoff im Grossen nach dem Verfahren von Deville und Debray.

Der erste Platinapparat zur Concentration von Schwefelsäure wurde 1809 in London angefertigt; derselbe wog 13,157 kg, und seit dieser Zeit hat die Firma Johnson, Matthey & Co. solche Apparate für alle Theile der Welt geliefert.

Als im Jahre 1827 der Vorrath von Platinerz in der Petersburger Münze, wohin alles in Russland gewonnene gesandt wird, beträchtlich wurde, und man nicht hinlängliche Anwendung dafür hatte, wurde der Versuch gemacht, Münzen daraus zu prägen, was sich deshalb nicht bewährte, weil die jährliche Ausbeute des Metalles, und folglich sein Preis, grossen Schwankungen unterliegt und ein constanter Münzwerth nicht festzustellen ist.

Platinerz wurde zuerst 1825 ausgebeutet, und man lieferte 10 Pud (1 Pud = 16,38 kg) ein, welche Menge 1830 auf 106 Pud stieg und 1840 mit 213,75 Pud das Maximum erreichte. Der Gebrauch von Platinmünzen wurde nun aufgegeben, und die Ausbeute betrug in Pud:

1860	1862	1867	1870	1871	1872	1873
61,5	142,5	109	118	125	93	96

1874	1875	1876	1877	1878	1879	1880	1881
122	94	96	105	126	138	179	182

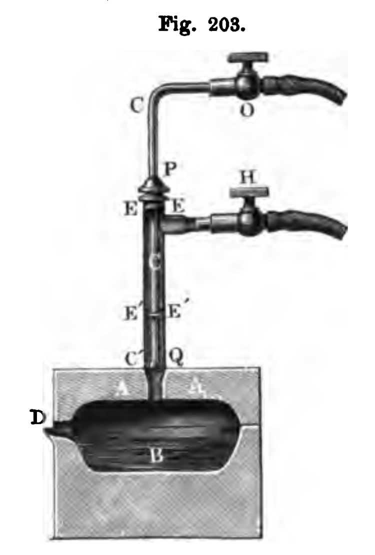
(569) Ein grosser Fortschritt in der Platinindustrie war die Einführung des Knallgasgebläses zum Schmelzen grösserer Mengen; es wurde zuerst von Hare [1]) angewendet, welchem es gelang, 971 g Platin, sowie auch grössere Mengen von Iridium und Rhodium zu schmelzen. Vervollkommnet wurde dieses Verfahren von Deville und Debray [2]), deren Untersuchungen über die Platinmetalle die Wissenschaft wie die Industrie zu grossem Dank verpflichtet ist. Ihr Schmelzapparat, Fig. 203 (s. f. S.), besteht aus zwei gut auf einander passenden, innen ausgehöhlten Stücken von gutem gebranntem Kalk. Das obere hat eine Oeffnung zur Einführung des Gebläses, während eine seitliche Rinne zum Wegleiten der Verbrennungsproducte und Ausgiessen des

[1]) Phil. Mag. 1847, S. 356. — [2]) Ann. Chim. Phys. [3] 56, 385.

geschmolzenen Metalles dient. Statt Wasserstoff wendet man Leuchtgas an, welches durch *H* zugelassen wird, und der Sauerstoff tritt bei *O* ein. Die oberen Theile des Gebläses bestehen aus Kupfer und die unteren aus Platin.

Kalk eignet sich am besten als Material für die Schmelztiegel, da er Wärme sehr vollkommen ausstrahlt und Eisen, Silicium u. s. w. oxydirt und als Schlacke aufsaugt. Durch die Einführung dieses Apparates wurden die Chemiker veranlasst, Methoden zu finden, um Sauerstoff billig im Grossen darzustellen, und durch Anwendung des Knallgasgebläses gelang es auch Johnson, Matthey & Co., Platin mit Platin zu löthen, was bisher nur mit Gold ausgeführt werden konnte, und ein bedeutender Fortschritt ist. So kann man leicht die dünnsten Platinröhren darstellen, und im obigen Geschäfte, wo Platinmassen bis zu 300 kg geschmolzen werden, wurde eine Röhre von 500 cm Länge und nur 0,05 mm Dicke, welche aus einem Stücke besteht, angefertigt.

Fig. 203.



(570) Deville und Debray versuchten, statt des umständlichen Verfahrens von Wollaston, Platin aus dem Erze auf trockenem Wege darzustellen, und haben dazu zwei Methoden vorgeschlagen [1]).

Nach der ersten wird es einfach mit Kalk gemischt zusammengeschmolzen; man erhält so eine Legirung von Platin mit Iridium und Rhodium. Diese Methode eignet sich besonders zum Schmelzen alter Platingefässe, indem alle darin enthaltenen Beimischungen, wie Schwefel, Phosphor, Arsen, Gold u. s. w., entweder verflüchtigt oder vom Kalk aufgenommen werden.

Die zweite Methode beruht darauf, dass Blei sich mit den Platinmetallen, aber nicht mit Osmiridium, legirt. Da das Platinerz stets Eisen enthält, so nimmt man Bleiglanz statt Blei und setzt als Flussmittel Glas und Borax zu. Die Operation wird in einem Schmelztiegel vorgenommen. Wenn sich das Osmiridium vollständig abgesetzt hat, giebt man so lange Bleiglätte zu, als sich noch Schwefeldioxyd entwickelt. Nach dem Erkalten sägt man das unten sitzende Osmiumiridium ab, cupellirt die Bleilegirung, und schmilzt das zurückbleibende, etwas Iridium und Rhodium enthaltende Platin im Kalktiegel.

---

1) Ann. Chim. Phys. [3] 56, 385; 61, 5.



Diese Vorschläge haben in der Industrie keinen Eingang gefunden, weil sie keine Garantie bieten, dass das Platin ausser Iridium und Rhodium, welche nicht nachtheilig sind, nicht auch andere Beimischungen enthält und das gewonnene Metall homogen ist. Man wendet daher jetzt noch überall die Darstellung auf nassem Wege an.

Bei Heräus in Hanau verfährt man wie folgt[1]): „Das rohe Erz wird in einem Gemisch von 1 Thl. Königswasser und 2 Thln. Wasser in Glasretorten unter 12 Zoll Wasserdruck gelöst (durch den erhöhten Druck wird nach Dullo[2]) die Lösung des Platins in Königswasser beschleunigt). Die Lösung wird eingedampft und die trockene Masse auf 125° erhitzt, bei welcher Temperatur das Palladium- und Iridiumsalz zu Chlorür reducirt werden (aus der ursprünglichen Lösung des Platinerzes in Königswasser erhält man durch Salmiak stets einen rothen, Iridium und Eisen haltenden Niederschlag). In der nun mit Salzsäure sauer gemachten und geklärten Lösung entsteht durch Salmiak ein Niederschlag von reinem Platinsalmiak, während Iridiumsalmiak sich beim Eindampfen der Mutterlaugen abscheidet. Aus der nach der Fällung des Platinsalmiaks verbleibenden Lösung werden die Metalle durch Eisendrehspäne gefällt; der durch Salzsäure vom überschüssigen Eisen befreite Niederschlag wird aufs Neue in Königswasser gelöst; aus der Lösung erhält man durch Salmiak eine neue Menge Platin- und Iridiumsalmiak. Aus den Mutterlaugen, sowie aus den Rückständen vom Auflösen des Erzes in Königswasser werden die das Platin begleitenden Metalle: Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium, gewonnen. Der aus dem Platinsalmiak durch Glühen erhaltene Platinschwamm wird gepresst, alsdann in Stücke zerbrochen und im Kalktiegel mit überschüssigem Sauerstoff zusammengeschmolzen. Das meiste im Handel vorkommende Platin ist nicht rein, sondern enthält, wie die russischen Münzen, bis 2 Proc. Iridium, eine Beimengung, die das Platin besonders geeignet für Geräthe macht.“

Eine Legirung von Platin und Iridium wird nämlich von Reagentien weniger leicht als reines Platin angegriffen.

(571) Um reines Platin darzustellen, sind verschiedene Methoden angegeben worden; Deville und Debray[3]) haben es in grösserer Menge auf folgende Weise gewonnen. Das Metall, welches Iridium und Rhodium enthält, wird mit der sechs- bis zehnfachen Menge Blei zusammengeschmolzen, die Masse nach dem Erkalten mit Salpetersäure behandelt und der Rückstand mit verdünntem Königswasser übergossen, wobei eine krystallisirte Legirung von Iridium, Ruthenium und Eisen zurückbleibt, während Blei, Platin und etwas Rhodium in Lösung gehen. Man fällt letztere mit so viel Salmiak, auf die Weise, dass der entstehende Platinsalmiak, $(NH_4)_2PtCl_6$, fein vertheilt ist, amorph und

[1]) Philipp, Ber. Entw. chem. Ind. 1, 999. — [2]) Dullo, Journ. f. prakt. Chem. 78, 369. — [3]) Compt. rend. 81, 893.



fast weiss erscheint, um das Rhodium in Lösung zu halten. Er wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, geglüht und das zurückbleibende Platin im Kalktiegel geschmolzen; man schliesst dann die Hähne des Gebläses plötzlich, so dass das Metall von aussen nach innen erstarrt, wodurch die Bildung von Hohlräumen verhindert wird.

Nach G. Matthey [1]) ist die Darstellung von ganz reinem Platin mit grossen Schwierigkeiten verknüpft; er verfährt anfänglich ähnlich wie angegeben, aber dampft die Lösung in Königswasser ein und setzt reine Schwefelsäure zu dem Rückstande, um alles noch vorhandene Blei in das unlösliche Sulfat überzuführen. Das Platinchlorid wird dann mit destillirtem Wasser ausgezogen und mit einem Gemisch von Salmiak und Kochsalz gefällt. Man nimmt einen Ueberschuss dieser Salze, da der Platinsalmiak in den Chloriden der Alkalimetalle weniger löslich ist, als in reinem Wasser, erhitzt auf 80° und lässt einige Tage stehen, wodurch der Niederschlag dichter wird. Derselbe muss dann wiederholt mit concentrirter Salmiaklösung und zuletzt mit salzsäurehaltigem destillirtem Wasser gewaschen werden. Er wird dann getrocknet und mit saurem Kaliumsulfat, zu welchem man etwas saures Ammoniumsulfat setzt, gemischt und in einer Platinschale zu dunkler Rothgluth erhitzt. Aus der erkalteten Masse zieht kochendes Wasser Kaliumsulfat und Rhodiumkaliumsulfat aus, während reines Platin zurückbleibt.

(572) Reines Platin ist zinnweiss, weicher als Kupfer und hat das specifische Gewicht 21,46. Nach Gold und Silber ist es das dehnbarste Metall. Es lässt sich wie Eisen bei Weissglühhitze schweissen und als äusserst feiner Draht schon in der Löthrohrflamme schmelzen, in grösserer Menge aber selbst nicht im heftigsten Essenfeuer, leicht jedoch im Knallgasgebläse. Deville schätzt seinen Schmelzpunkt auf etwa 2000°; beim schnellen Erkalten grösserer Mengen spratzt es wie Silber. Erhitzt man ein dünnes Platinblech im Chlorstrome etwa 24 Stunden auf Gelbgluth, so verflüchtigt sich anscheinend eine geringe Menge und verdichtet sich in kleinen, glänzenden Würfeln, Octaëdern und anderen Formen des regulären Systems. Dieses beruht darauf, dass, ähnlich wie beim Gold, sich etwas Platinchlorid bildet und wieder zersetzt [2]).

Röhren von geschmiedetem und geschmolzenem Platin lassen bei Rothgluth Wasserstoff durch und zwar mehr als eine Kautschukmembran bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses beruht darauf, dass das rothglühende Metall die Eigenschaft hat, 3,8 Raumtheile Wasserstoff zu absorbiren, welche beim Glühen im Vacuum wieder entweichen, wobei sich das Platin mit Bläschen bedeckt (Graham). Auch wenn man ein Platinblech als negativen Pol bei der Elektrolyse des Wassers

[1]) Proc. Royal Soc. 1879. — [2]) Seelheim, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 2066; V. Meyer, ibid. 12, 2202.



benutzt, absorbirt es Wasserstoff, der wieder abgegeben wird, wenn man es zum positiven Pol macht.

Sauerstoff wird von Platin nicht absorbirt; aber es hat die eigenthümliche Eigenschaft, dieses Gas auf seiner Oberfläche zu condensiren. H. Davy theilte im Januar 1817 der Royal Society mit, dass in einem Gemenge von Sauerstoff oder Luft mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Weingeistdampf, Aetherdampf und anderen leicht entzündlichen Gasen oder Dämpfen nicht bis zum Glühen erhitztes Platin zu erglühen anfängt und das Gemenge entweder langsam oder in einigen Fällen rasch, selbst unter Explosion, verbrennt. Erman zeigte dann im nächsten Jahre, dass es genügt, Platindraht auf 50^0 zu erwärmen, um diese Erscheinungen hervorzurufen.

Edmund Davy fand 1820, dass das schwarze Pulver, welches man erhält, wenn man eine Platinlösung mit Schwefelwasserstoff fällt, den Niederschlag in Salpetersäure löst und die Flüssigkeit mit Alkohol versetzt und erhitzt, die Eigenschaft besitzt, mit Alkohol befeuchtet an der Luft zu erglühen, und zwei Jahre später beobachtete Döbereiner, dass schwammförmiges Platin, welches man durch Erhitzen von Platinsalmiak erhält, beim schwachen Erwärmen mit Alkohol dieselbe Erscheinung zeigt; 1823 fand er, dass, wenn man bei Luftzutritt Wasserstoff darauf leitet, dieser sich entzündet, und wurde so zur Entdeckung seiner lange Zeit weit verbreiteten Zündmaschine geführt.

Die Umstände, unter welchen Platin und andere Metalle eine solche Wirkung ausüben, wurden noch in demselben Jahre von Thénard und Dulong untersucht.

Um dieselbe zu zeigen, kann man Davy's Glühlampe (Fig. 204) benutzen. Dieselbe enthält ein Gemisch von Weingeist und Aether,

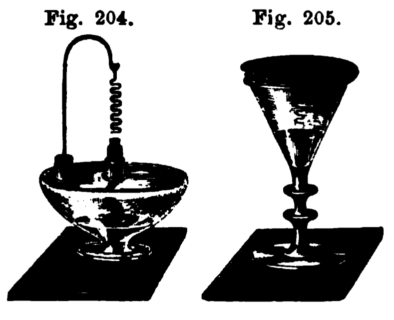


Fig. 204. Fig. 205.

das man anzündet, um die Platinspirale ins Glühen zu bringen. Sobald dies geschehen, löscht man die Flamme aus, wonach der aufsteigende Aetherdampf das Platin fortwährend im Glühen erhält. Man kann auch einfach eine zum Glühen erhitzte Drahtspirale in ein Gefäss hängen, das etwas Aether enthält (Fig. 205).

Bringt man ein dünneres Platinblech im Bunsen'schen Brenner zum Glühen und löscht dann die Flamme aus, ohne das Gas abzudrehen, so bleibt das Metall glühend und erhitzt sich so stark, dass es das Gas wieder entzündet, wenn man es nahe an die Brenneröffnung hält, was nicht stattfindet bei einer gewissen Entfernung davon, obgleich auch das Blech zu glühen fortfährt, so lange es mit genügend Gas in Berührung kommt.

Platinschwamm und **Platinmohr** oder **Platinschwarz**, wie das von E. Davy zuerst dargestellte, sehr fein vertheilte Platin genannt wird, werden, da sie der Luft eine grosse Oberfläche darbieten und deshalb viel Sauerstoff verdichten, häufig als Oxydationsmittel angewandt. Schwammiges Platin erhält man am einfachsten durch gelindes Glühen von Platinsalmiak; es bildet eine graue, poröse, weiche Masse, welche bei längerem heftigem Glühen dichter wird und beim Reiben mit einem harten Körper Metallglanz annimmt.

(573) Zur Darstellung des Platinschwarzes sind verschiedene Methoden angegeben worden; Liebig[1]), welcher diesen Körper zuerst als fein vertheiltes Platin erkannte, zeigte, dass man ihn rein erhält, wenn man eine Lösung von Platindichlorid in Kalilauge mit Alkohol erwärmt. Das zarte, mattschwarze Pulver, durch Auskochen mit Wasser von Alkohol völlig befreit und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, absorbirt an der Luft Sauerstoff so begierig, dass es sich zum Glühen erhitzt. Platinschwarz entsteht auch durch Behandeln einer Legirung von Platin mit Kupfer oder Zink mit Salpetersäure; das so dargestellte hat die Eigenschaft, beim Erhitzen auf Rothgluth unter Zischen zu erglühen oder manchmal wie Schiesspulver zu verpuffen; ferner erhält man Platinschwarz, wenn man Platin aus seinen verdünnten Lösungen durch andere Metalle fällt, oder dieselben mit reducirenden Körpern behandelt; lässt man Platinchloridlösung in ein siedendes Gemisch von 3 Raumtheilen Glycerin und 2 Raumtheilen Kalilauge von 1,08 specif. Gew. eintropfen, so erhält man ein sehr wirksames Platinschwarz[2]). „Dasselbe besitzt die Eigenschaft, eine Menge Gasarten einzusaugen und hartnäckig zurückzuhalten, im höchsten Grade“ (Liebig). So absorbirt 1 Raumtheil 728 Raumtheile Wasserstoff. Nach O. Loew[3]) verfährt man zur Darstellung eines sehr wirksamen Platinmohrs wie folgt. Man löst 50 g Platinchlorid ($PtCl_4$) in 50 bis 60 ccm Wasser, fügt 70 ccm Formaldehyd von circa 40 Proc. und dann unter Umrühren und Abkühlen 50 g NaOH (in 50 ccm Wasser gelöst) hinzu. Der grösste Theil des Platins scheidet sich sofort aus, so dass nach zwölfstündigem Stehen nur noch geringe Mengen von Platin sich in Lösung befinden. Filtrirt man ab und wäscht das rückständige Platin mit Wasser aus, so geht, sobald das Platin fast rein ist, eine tiefschwarze Flüssigkeit durch das Filter. Man unterbricht alsdann das Auswaschen und setzt dasselbe erst nach einiger Zeit fort, bis alles Chlornatrium entfernt ist. Das Platin wird abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Beim öfteren Erglühen in einem brennbaren Gase bei Luftzutritt wird das Platinschwarz dichter und nähert sich in seinen Eigenschaften dem Platinschwamm.

---

[1]) Pogg. Ann. 17, 102. — [2]) Zdrawkowitch, Bull. Soc. Chim. [2] 25, 198. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 289.

Platinschwarz wird manchmal in der organischen Chemie als Oxydationsmittel verwendet, und hat man es mit Erfolg als Ersatz für Kupferoxyd bei der organischen Elementaranalyse angewandt [1]).

Platin wird nicht durch Sauerstoff oder Wasser bei irgend einer Temperatur oxydirt. Von reiner Schwefelsäure wird es nicht angegriffen; enthält dieselbe aber auch nur eine geringe Menge von salpetriger Säure, so wirkt sie beim Erhitzen ein, und zwar um so stärker, je concentrirter sie ist [2]). Auch Salpetersäure löst es nicht; aber seine Legirungen mit Silber und einigen anderen Metallen werden von der Säure vollständig in Lösung gebracht. Von Schwefel allein wird es beim Glühen nicht angegriffen, wohl aber, wenn zugleich Alkalien gegenwärtig sind, welche auch allein, sowie Salpeter, oxydirend wirken, weshalb man sie nicht in Platingefässen schmelzen soll. Auch die Cyanide der Alkalimetalle greifen Platintiegel an, welche man auch nicht im freien Kohlenfeuer erhitzen darf, da sie dann Silicium aus der Asche aufnehmen und rissig werden. Phosphor und Arsen verbinden sich beim Erhitzen mit Platin, welches sich auch mit den meisten Metallen, die der Alkaligruppe eingeschlossen [3]), leicht legirt, weshalb man sich hüten muss, Metalle oder deren leicht reducirbare Oxyde in Platingefässen zu erhitzen.

Beim Glühen über einer russenden oder mit zur vollständigen Verbrennung ungenügenden Luftmenge gemischten Flamme wird Platin blasig, indem sich Kohlenstoffplatin bildet, das im luftreicheren Theile der Flamme wieder verbrennt und so das Metall auflockert. Scheuern mit rundkörnigem Sande stellt die glatte Oberfläche wieder her (Berzelius).

Um Platintiegel zu reinigen, bringt man sie in geschmolzenes saures Kaliumsulfat (Gmelin); will man sie aber prüfen, so kocht man sie erst mit Salzsäure und dann mit reiner Salpetersäure, welche für sich einzeln gutes Platin nicht angreifen, und daher sich weder färben, noch beim Verdampfen einen Rückstand hinterlassen dürfen.

Legirungen des Platins. Schmilzt man 1 Thl. des letzteren mit 9 Thln. Gold zusammen, so erhält man eine Legirung, welche die Farbe des Goldes hat und sehr elastisch ist. Zur Herstellung von Schreibfedern benutzt man eine aus 4 Thln. Platin, 3 Thln. Silber und 1 Thl. Kupfer.

Platin und Sauerstoff.

Man kennt drei Oxyde des Metalles.

(574) Platinmonoxyd, PtO, erhält man durch behutsames Erhitzen des Hydroxyds als graues, und durch Glühen von Platinoxyd-

[1]) Kopfer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 17, 1. — [2]) Scheurer-Kestner, Compt. rend. 91, 59. — [3]) V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 391.

kalk, und Ausziehen des Rückstandes mit Salpetersäure als violettes Pulver. Beim Glühen geht es in das Metall über; mit Kohle erhitzt, verpufft es lebhaft, und wässerige Ameisensäure, CH_2O_2, reducirt es unter stürmischer Entwickelung von Kohlendioxyd zu Platinschwarz.

Platinohydroxyd, $Pt(OH)_2$, entsteht durch Zersetzen des Dichlorids mit heisser Kalilauge; der Niederschlag enthält stets Chlor, das man durch Auswaschen nicht entfernen kann (Liebig), und nimmt man Natronlauge, so haftet ihm Natron hartnäckig an (Vauquelin). Rein gewinnt man es, indem man eine Lösung von 1 Thl. Kaliumplatinochlorid, K_2PtCl_4, in 12 Thln. Wasser genau mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge verdünnter Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt, bis die anfangs alkalische Flüssigkeit neutral geworden ist; man erhält so ein schwarzes Pulver, welches sich leicht auswaschen lässt[1]).

Es löst sich in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und schwefliger Säure, aber nicht in anderen Oxysäuren auf. Kochende Kalilauge zersetzt es in das Metall und Dioxyd; es ist eine schwache Base, von der nur die Haloïdsalze und einige Doppelsalze mit Oxysäuren bekannt sind.

Platinoplatinioxyd, Pt_3O_4, entsteht, wenn man wasserfreies Natriumplatinichlorid mit Soda gerade bis zum Schmelzen erhitzt. Man kocht mit Wasser aus, wäscht den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure und erhitzt ihn mit Königswasser, um metallisches Platin zu entfernen. Platinoplatinioxyd ist ein schwarzes Pulver, das von Säuren nicht angegriffen wird, leicht Ameisensäure oxydirt und von Wasserstoff unter Feuererscheinung reducirt wird[2]).

(575) Platindioxyd oder Platinioxyd, PtO_2, erhält man durch gelindes Erhitzen des Hydroxyds als schwarzes Pulver.

Platinihydroxyd, $Pt(OH)_4$, gewinnt man durch Kochen der Chloridlösung mit Natronlauge und Fällen mit Essigsäure als fast weissen Niederschlag, welcher beim Trocknen gelblich wird; er löst sich leicht in Natronlauge und in verdünnten Säuren; bei 100^0 verliert er sein Wasser und wird rostfarben.

Platinihydroxyd ist ein basisches und zugleich schwach säurebildendes Oxyd, das mit Basen die Platinate bildet, von welchen aber nur das Natriumsalz rein erhalten worden ist; dasselbe hat die Zusammensetzung $Na_2Pt_3O_7 + 6H_2O$ und entsteht als röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, wenn man eine Lösung von Platinwasserstoffchlorid mit einer solchen von Natriumcarbonat mischt und die klare Flüssigkeit dem Sonnenlichte aussetzt oder sie längere Zeit auf

---

[1]) Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 14, 294. — [2]) Jörgensen, ibid. [2] 16, 344.

100° erwärmt. Man kann auch die Lösung eindampfen und den Rückstand mit Wasser auskochen.

Versetzt man Platinchloridlösung mit überschüssigem Kalkwasser und setzt sie dem Sonnenlichte aus, so entsteht ein weisser oder gelblicher, pulveriger Niederschlag, den man Platinoxydkalk genannt hat und dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel $CaPt_2O_5 + CaCl_2 + 7H_2O$ entspricht.

Wenn man das Hydroxyd mit der Lösung eines Polymolybdats oder Polywolframats kocht, so erhält man die Salze der folgenden Säuren:

Platinmolybdänsäure . . . . $H_8PtMo_{10}O_{36}$,
Platinwolframsäure . . . . $H_8PtW_{10}O_{36}$.

Dieselben, sowie die freien Säuren, sind gelb oder grünlich gefärbt und krystallinisch [1]).

Platinosalze.

(576) Platinochlorid oder Platindichlorid, $PtCl_2$, entsteht beim Erhitzen von Platiniwasserstoffchlorid, H_2PtCl_6, auf 300°, oder wenn man Platinschwamm in trockenem Chlor auf 240 bis 250° erhitzt [2]). Es ist ein grüngraues Pulver von 5,87 specif. Gew., welches von Wasser nur schwierig benetzt wird und darin unlöslich ist.

Platindichlorid bildet mit Phosphortrichlorid die Verbindung $PtCl_2, PCl_3$, welche man beim Erhitzen von Platinschwamm mit Phosphorpentachlorid auf 250° erhält. Das Product ist in heissem Benzol oder Chloroform leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen braunen Nadeln. Löst man es in Wasser und verdunstet im Vacuum, so erhält man chlorplatinophosphorige Säure, $PtCl_2, P(OH)_3$, welche in orangegelben, zerfliesslichen Prismen krystallisirt, die sauer und metallisch schmecken und von Silbernitrat weiss und von Bleiacetat gelb gefällt werden. Salze der Alkalimetalle sind nicht darstellbar, da ihre Hydroxyde oder Carbonate die Säure unter Schwärzung zersetzen.

Das vorhergehende Doppelchlorid vereinigt sich leicht mit einem Molecül Phosphortrichlorid und bildet $PtCl_2(PCl_3)_2$, welches aus heissem Chloroform oder Benzol in grossen, zeisiggelben Prismen krystallisirt, die bei gegen 160° schmelzen und stärker erhitzt, Phosphortrichlorid abgeben.

Lässt man es bei Winterkälte neben Wasser zerfliessen und im Vacuum bei niederer Temperatur verdunsten, so erhält man sehr zerfliessliche, hellgelbe Nadeln von chloroplatinodiphosphoriger Säure, $PtCl_2, 2P(OH)_3$, welche sich bei 12° unter Chlorwasserstoff-

---

[1]) Gibbs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1384. — [2]) Schützenberger, Ann. Chim. Phys. [4] 21, 351.

entbindung in die Verbindung $PtClOP_2(OH)_5$ verwandeln; dieselbe bildet weisse Krystalle, ist weniger zerfliesslich und geht, auf 150° erhitzt, in ein hellgelbes, nicht zerfliessliches Pulver von $PtClO_2P_2(OH)_3$ über, dessen Lösung wie die der vorhergehenden Verbindung von Silbernitrat gefällt wird[1]).

Kohlenoxydplatinochloride. Man kennt die folgenden Verbindungen:

$$CO\ PtCl_2,$$
$$(CO)_2PtCl_2,$$
$$(CO)_3PtCl_2.$$

Dieselben bilden sich durch Erhitzen von Platinochlorid in Kohlenoxyd auf 250°, wobei hauptsächlich die letzte Verbindung entsteht, welche man rein erhält, indem man das Rohproduct mit Kohlenstofftetrachlorid auskocht; man erhält feine orangegelbe Nadeln, welche bei 130° schmelzen und beim Erhitzen auf 250 bis 260° in trockenem Kohlendioxyd die erste Verbindung liefern, welche bei 194° schmilzt, bei 240° in schönen Nadeln sublimirt und über 300° in Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, und Platin zerfällt. Wasser zersetzt sie unter Abscheidung des Metalles und Bildung von Kohlendioxyd und Salzsäure. Erhitzt man es oder das Rohproduct und Kohlenoxyd auf 150°, so sublimirt die zweite Verbindung in weissen Nadeln, welche bei 142° schmelzen[2]).

Lässt man auf Platinschwamm zuerst Chlorgas, dann Kohlenoxydgas bei einer Temperatur von ca. 280° einwirken, so resultirt eine kleine Menge einer nicht flüchtigen, krystallinischen Substanz von der Zusammensetzung $PtCl_2.2COCl_2$. Durch Einwirkung von Kohlenoxydgas auf das Platinbromid bildet sich $PtBr_2CO$ (Pullinger[3]). F. Mylius und Förster[4]) stellten salzsaures Amylamin-Kohlenoxydplatinchlorid, $COPCl_2.C_5H_{13}N.HCl$, ferner salzsaures Anilin-Kohlenoxydplatinchlorid, $COPtCl_2C_6H_7N.HCl$, und salzsaures Chinolin-Kohlenoxydplatinchlorid, $COPtCl_2.C_9H_7N.HCl$, dar.

(577) Chloroplatinite oder Platinochloride. Die Auflösung des Platinochlorids in Salzsäure muss als Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_4, angesehen werden. Zur Darstellung derselben und ihrer Salze geht man am besten von dem leicht darstellbaren Kaliumsalz aus[5]).

Kaliumplatinochlorid, K_2PtCl_4. Dieses Salz, welches zuerst von Magnus[6]) dargestellt wurde, erhält man sehr leicht, indem man

---

[1]) Schüzenberger, Bull. Soc. Chim. [2] 17, 482 u. 18, 153. — [2]) Schützenberger, Ann. Chim. Phys. [4] 15, 100 u. 21, 325. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2291. — [4]) Ibid. 24, 2424. — [5]) J. Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 294. — [6]) Pogg. Ann. 14, 241.

Kaliumplatinichlorid, K_2PtCl_6, mit Wasser zu einem dicken Brei anrührt und so viel feuchtes Cuprochlorid zusetzt, dass ein kleiner Theil des Platinisalzes nicht reducirt wird. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt der grösste Theil des Platinosalzes aus; die Mutterlauge giebt bei weiterer Concentration noch mehr Krystalle, und aus der letzten Flüssigkeit fällt man den Rest mit Alkohol. Durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das reine Salz, welches in prachtvollen rubinrothen, vierseitigen Prismen krystallisirt. Versetzt man seine heiss gesättigte Lösung mit der erforderlichen Menge von Platiniwasserstoffchlorid, so erhält man einen Niederschlag von Kaliumplatinichlorid und eine fast reine Lösung von Platinochlorwasserstoff. Dieselbe bildet sich auch, wenn das Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Verdampft man sie im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali, so scheidet sich die feste Verbindung aus, welche unter Verlust von Salzsäure zu einer braunen, amorphen Masse von $H_2Pt(OH)Cl_3 + H_2O$ eintrocknet [1]).

Aus der Lösung der Säure erhält man durch Auflösen von Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten oder Chloriden andere Platinochloride, welche besonders ausführlich von Nilson untersucht worden sind.

Ammoniumplatinochlorid, $(NH_4)_2PtCl_4$, ist schon von Vauquelin und nach ihm von Peyronne beschrieben worden. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, vierseitigen, rothen Prismen oder dünnen Tafeln.

Die meisten anderen Platinochloride krystallisiren mit Wasser in schönen rothen, oder braunen, oft zerfliesslichen Krystallen; einige, wie das Silbersalz, Ag_2PtCl_4, und Bleisalz, $PbPtCl_4$, sind fleichfarbige Niederschläge.

(578) Platinobromid, $PtBr_2$, erhält man durch Erhitzen von Platiniwasserstoffbromid auf 200^0 als braungrüne Masse, welche sich in Bromwasserstoff in braunrother Farbe löst. Mischt man kochend gesättigte Lösungen von Kaliumplatinochlorid und Kaliumbromid, so tritt Doppelzersetzung ein und das Kaliumchlorid lässt sich von dem Kaliumplatinobromid, K_2PtBr_4, durch Krystallisation trennen; letzteres bildet grosse, fast schwarze Pyramiden oder braunrothe Nadeln (Thomsen).

Platinojodid, PtJ_2, erhält man durch Erwärmung des Chlorids mit Kaliumjodidlösung als ein schwarzes, dem Kienruss ähnliches Pulver.

Platinfluorid, PtF_2, erhielt Moissan [2]) durch Einwirkung von Fluor auf Platin, bei einer Temperatur von 500 bis 600^0, in Form

---

[1]) Nilson, Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 260. — [2]) Compt. rend. 109, 807.

einer dunkelrothen, geschmolzenen Masse, welche bei Rothgluth in Platin und Fluor gespalten wird.

Platinosulfit entsteht durch Auflösen des Hydroxyds in schwefliger Säure und bleibt beim Verdunsten als gummiartige Masse zurück, deren Zusammensetzung nicht sicher bekannt ist; es bildet aber einige wohl definirte Doppelsalze.

Kaliumplatinosulfit, $K_6Pt(SO_3)_4 + 2H_2O$. Eine Lösung von Kaliumplatinichlorid entfärbt sich, wenn man sie mit saurem Kaliumsulfit erwärmt und setzt das Salz in gelblichen oder farblosen Nadeln ab. Es wird nicht durch Kali oder Ammoniak gefällt, und entwickelt mit Salzsäure erst beim Erhitzen Schwefeldioxyd. Natriumsalze fällen aus seiner Lösung Natriumplatinosulfit, $Na_6Pt(SO_3)_4 + 7H_2O$, in mikroskopischen Nadeln. Löst man es in wenig verdünnter Salzsäure und verdunstet, so entweicht Schwefeldioxyd, und es scheidet sich ein gelbliches Pulver von $H_2Na_2Pt(SO_3)_3 + H_2O$ aus, welches ziemlich leicht in Wasser löslich ist und Lackmus schwach röthet.

Ammoniumplatinosulfit, $(NH_4)_2Pt(SO_3)_2$, erhält man als weissen, krystallinischen Niederschlag, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von Ammoniumplatinochlorid mit normalem Ammoniumsulfit fällt. Setzt man Alkohol zu einer durch Schwefeldioxyd entfärbten und mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Platinichlorwasserstoff, so entsteht ein weisses Krystallpulver von $(NH_4)_2Pt(SO_3)_2 + H_2O$.

Platinisalze.

(579) Dieselben haben eine gelbe bis braune Farbe, eine saure Reaction und einen zusammenziehenden Geschmack.

Platinichlorid oder Platintetrachlorid, $PtCl_4$. Platin wird beim Erhitzen von Chlor langsam unter Bildung dieser Verbindung angegriffen; die Einwirkung lässt bei Erhöhung der Temperatur nach, da das Tetrachlorid bei 500° in das Metall und Chlor zerfällt; erhitzt man aber stärker, so fängt bei 1300° die Bildung des Tetrachlorids wieder an; die Einwirkung wird bei etwa 1700°, wenn überschüssiges Chlor vorhanden ist, äusserst heftig und das Chlorid verdichtet sich als gelber Beschlag, der sich im Chlorstrome sublimiren lässt[1]). Dasselbe findet statt, wenn man einen dünnen Platindraht in einer Chloratmosphäre bis beinahe zum Schmelzen erhitzt, und die Reaction wird bei Anwendung von Chlorjod noch heftiger[2]).

Die Erklärung für diese Vorgänge ist einfach die, dass die zweite Wirkung erst dann eintritt, wenn die Chlormolecüle anfangen, in

---

[1]) Troost und Hautefeuille, Compt. rend. 84, 946; Langer und Meyer, Pyrochem. Untersuch. 57. — [2]) Hodgkinson u. Lowndes, Nature, 3. Mai 1888.



Atome zu zerfallen, und das Chlorid in Gegenwart von überschüssigem Chlor beständig ist.

Pullinger (Chem. News 65, 165) stellte Platintetrachlorid aus der Platinchlorwasserstoffsäure, durch Erhitzen derselben auf 165^0 in einem Strome von Chlorwasserstoffgas, dar.

Mischt man eine wässerige Lösung von einem Molecül Platiniwasserstoffchlorid mit zwei Molecülen Silbernitrat, so entsteht ein gelber Niederschlag von Silberplatinichlorid, Ag_2PtCl_6, welcher sich leicht und schnell beim Kochen zersetzt (Jörgensen); die silberfreie, gelbrothe Lösung liefert dann nach dem Eindampfen und Verdunsten über Schwefelsäure schön rothe, grosse, anscheinend monokline Krystalle von $PtCl_4 + 5H_2O$. Sie sind nicht zerfliesslich, und ihre concentrirte Lösung wird von Salmiak nur nach längerem Stehen oder beim Erhitzen allmälig gefällt[1]). Wie Jörgensen fand, ist diese Verbindung eine Säure von der Formel $PtCl_4(OH)H + 4H_2O$, welche bei 100^0 das Wasser verliert und sich bei höherer Temperatur zersetzt. Sie reagirt sauer, zersetzt Carbonate und giebt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von $PtCl_4(OAg)Ag + H_2O$. Versetzt man sie mit Ammoniak, so scheidet sich Platinsalmiak aus und die tiefbraune Lösung hinterlässt beim Verdunsten Platinihydroxychlorid, $PtCl_2(OH)_2$, als fast schwarze, amorphe, sehr hygroskopische und in Wasser leicht lösliche Masse. Alle diese Körper werden von Salzsäure in die folgende Verbindung verwandelt[2]).

Platiniwasserstoffchlorid oder Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6. Diese Verbindung, welche gewöhnlich Platinchlorid genannt wird, erhält man durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure, um alle Salpetersäure zu entfernen. Sie krystallisirt in braunrothen, sehr zerfliesslichen Prismen, $PtCl_4 . 2HCl . 6H_2O$ [3]).

Dampft man die Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure wiederholt mit Königswasser ein, so entsteht Nitrosoplatinichlorid, $(NO)_2PtCl_6$, das in kleinen, orangefarbigen Würfeln krystallisirt, die sehr zerfliesslich sind und sich unter Entwickelung von Stickoxyd in Wasser lösen, indem das zuerst entstehende Stickstofftrioxyd von Wasser zersetzt wird.

---

[1]) Norton, Journ. f. prakt. Chem. 110, 469; 113, 365. — [2]) Jörgensen, ibid. [2] 16, 345. — [3]) Durch Versetzen der Lösung dieses Salzes mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure erhielt Pigeon (Compt. rend. 112, 1218) eine gelbe, krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $PtCl_4 . 2HCl . 4H_2O$. Durch Trocknen der Platinchlorwasserstoffsäure ($PtCl_4 . 2HCl . 6H_2O$) im Vacuum bei 100^0 und bei Anwesenheit von geschmolzenem KOH entsteht $PtCl_4 . HCl . 2H_2O$, in Form einer braunrothen, krystallinischen Masse. Letzteres Salz unter gleichen Bedingungen im Vacuum erhitzt, zersetzt sich vollständig unter Zurücklassung von $PtCl_4$, welch letzteres bis auf 220^0 erhitzt werden kann, ohne dass dasselbe Chlor verliert (Pigeon, loc. cit.).



Um aus der Platinchlorwasserstoffsäure neutrales Platinchlorid zu erhalten, fügt R. Engel (Bull. soc. chim. 50, 100) zu der Lösung die erforderliche Menge von Platinoxyd hinzu. Das Filtrat hinterlässt beim Concentriren $PtCl_4 . 4 H_2O$ in schönen Krystallen.

Der Wasserstoff im Platinwasserstoffchlorid lässt sich leicht durch Metalle ersetzen; man erhält so eine Reihe krystallisirter Salze, welche Chlorplatinate oder Platinichloride genannt werden und von welchen die der Alkalimetalle am wichtigsten sind, da ihre verschiedene Löslichkeit häufig in der analytischen Chemie Anwendung findet.

Kaliumplatinichlorid, K_2PtCl_6, fällt auf Zusatz von Kali oder einem seiner Salze zu der Säure als gelber, krystallinischer Niederschlag nieder, welcher aus heissem Wasser in kleinen, röthlichgelben Octaëdern krystallisirt, von 3,586 specif. Gew. 100 Thle. Wasser lösen (Bunsen und Kirchhoff):

bei 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
0,74	0,90	1,12	1,41	1,76	2,17	2,61	3,19	3,79	4,45	5,18 Thle.

In einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorid und in Alkohol ist es unlöslich; es löst sich aber in Kalilauge und wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome wird das Kaliumplatinchlorid in metallisches Platin und Chlorkalium gespalten. Dieselbe Reduction erfolgt durch elektrolytische Zersetzung der wässerigen Lösung oder durch Erhitzen des trockenen Salzes mit metallischem Quecksilber.

Natriumplatinichlorid, $Na_2PtCl_6 + 6 H_2O$, erhält man durch Eindampfen der Säure mit Kochsalz in morgenrothen, triklinen Säulen oder Tafeln, von 2,499 spec. Gew.; bei 100° wird es wasserfrei und zerfällt zu einem gelbrothen Pulver. Es ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Lithiumplatinichlorid, $Li_2PtCl_6 + 6 H_2O$, krystallisirt in grossen, orangegelben, auf einander gelagerten Blättern, die an der Luft verwittern und leicht in Wasser, Alkohol, Aether, aber nicht in reinem Aether löslich sind.

Rubidiumplatinichlorid, Rb_2PtCl_6, gleicht ganz dem Kaliumsalz, ist aber noch schwerer löslich; denn 100 Thle. Wasser lösen bei

20°	40°	60°	80°	100°
0,141	0,166	0,258	0,417	0,634 Thle.

Cäsiumplatinichlorid, Cs_2PtCl_6, ist das am wenigsten lösliche der Alkalisalze; 100 Thle. Wasser lösen bei

20°	40°	60°	80°	100°
0,079	0,142	0,213	0,291	0,377 Thle.

Wie das Rubidiumsalz bildet es mikroskopische, glänzende, honiggelbe, durchsichtige, reguläre Octaëder.

Ammoniumplatinichlorid, $(NH_4)_2PtCl_6$, oder Platinsalmiak, wird beim Fällen der Säure mit einem Ammoniumsalz als citronengelbes Krystallpulver erhalten, welches aus heissem Wasser in orangegelben Octaëdern krystallisirt und das specif. Gew. 3,00 hat. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,666 und bei 100° 1,25 Thle. In Alkohol und Aether ist es nicht und in einer concentrirten Salmiaklösung kaum löslich; beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen, und reiner Platinschwamm bleibt zurück.

(580) Platinibromid, $PtBr_4$. Brom wirkt bei verschiedener Temperatur auf Platin gerade wie Chlor ein. Am besten erhält man das Tetrabromid durch Erhitzen von Platinschwamm mit Brom und Bromwasserstoffsäure auf 180°, Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 180°, wobei es als schwarzbraunes, nicht zerfliessliches Pulver zurückbleibt, das wenig in Wasser, aber reichlich in Alkohol und Aether mit tiefbrauner Farbe löslich ist[1]).

Löst man Platin in einem Gemische von Salpetersäure und Bromwasserstoff auf und lässt die concentrirte Lösung über gebranntem Kalk verdunsten, so erhält man dunkelrothe, monokline Prismen von Platinibromwasserstoff, $H_2PtBr_6 + 9\,H_2O$, welche sehr zerfliesslich sind. Diese Verbindung bildet ebenfalls eine Reihe von Bromplatinaten, die den Chlorplatinaten gleichen und meistens roth gefärbt sind.

Platinijodid, PtJ_4, ist ein schwarzbraunes, schweres, amorphes Pulver, das man durch Zusatz von Jodwasserstoff zu einem löslichen Platinichlorid erhält. Es löst sich in Jodwasserstoffsäure; die purpurrothe Lösung setzt beim Verdampfen im Vacuum rothschwarze, federförmig vereinigte Nadeln oder braune, metallglänzende, anscheinend monokline Krystalle von Platinijodwasserstoff, $H_2PtJ_6 + 9\,H_2O$, ab, die leicht in Wasser, Jodwasserstoff und Platinijodid zerfallen. Die Jodoplatinate sind braun, metallglänzend und sehr löslich in Wasser. Sie sind sehr unbeständig und geben schon unter 100° Jod ab.

Platinisulfat, $Pt(SO_4)_2$, erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Hydroxyd oder Chlorid und Eindampfen als braune Masse.

---

[1]) V. Meyer u. Züblin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 404; Halberstadt, ibid. 17, 2962.



Platinonitrite.

(581) Diese eigenthümlichen Verbindungen, welche sich nicht wie Doppelsalze verhalten, wurden zuerst von Lang[1]) dargestellt und dann von Nilson[2]) ausführlicher untersucht.

Kaliumplatinonitrit, $K_2Pt(NO_2)_4$, erhält man durch Erwärmen einer Lösung von Kaliumnitrit und Kaliumplatinochlorid in kleinen, glänzenden, sechsseitigen Prismen, welche sich bei 15° in 27 Thln. Wasser und bei höherer Temperatur in weniger lösen. Aus seiner Lösung scheiden Alkalien kein Platinoxyd aus und Schwefelwasserstoff fällt kein Schwefelplatin. Lässt man die Lösung freiwillig verdunsten, so krystallisiren rhombische Tafeln von $K_2Pt(NO_2)_4 + 2 H_2O$, welche sehr leicht verwittern[3]).

Giesst man einen Ueberschuss von Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von Kaliumplatinonitrit, so entsteht, unter Freiwerden von salpetriger Säure, ein gelber Niederschlag, welcher neben Kaliumplatinchlorid eine Verbindung der Zusammensetzung $PtCl_3(NO) . 2 KCl$ enthält (Vèzes, Compt. rend. **110**, 757). Durch Einwirkung von Brom auf eine concentrirte Lösung von Kaliumplatinonitrit erhielt Vèzes (loc. cit. **112**, 616) das Kaliumplatobromonitrit, $Pt . 4 NO_2 . K_2Br_2$, als gelbes, krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung dieses Salzes auf 80° entstehen rothe Dämpfe; die erhaltene rothe Lösung scheidet durch Verdunsten im Vacuum oder in gelinder Wärme rothe Krystalle von Kaliumplatobromonitrosonitrit ab, welche, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $PtBr_3 . NO . 2 NO_2 . K_2$ besitzen (Vèzes, loc. cit.).

Ammoniumplatinonitrit, $(NH_4)_2Pt(NO_2)_4 + 2 H_2O$, krystallisirt in glänzenden, luftbeständigen Prismen, welche sich beim Erhitzen heftig unter Feuererscheinung zersetzen.

Silberplatinonitrit, $Ag_2Pt(NO_2)_4$, erhält man beim Vermischen heisser Lösungen des Kaliumsalzes und Silbernitrat und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Salzes aus heissem Wasser in grossen gelben, glänzenden, monoklinen Prismen, welche sich beim Erhitzen, ohne Feuererscheinung oder Explosion, zersetzen.

Baryumplatinonitrit, $BaPt(NO_2)_4 + 3 H_2O$, bildet sich durch Zersetzung des Silbersalzes mit Baryumchlorid; es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Octaëdern. Wenn man dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Lösung im Vacuum über Aetzkali verdampft, so scheiden sich mikroskopische Krystalle von der Farbe des Chromtrioxyds aus, welche nach Lang die Zusammen-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **13**, 415. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1722; **10**, 934. — [3]) Ueber ein saures Kaliumplatinonitrit vergl. Vèzes, Compt. rend. **116**, 99.

setzung $H_2Pt(NO_2)_4$ haben. Nilson konnte diese Verbindung nicht rein erhalten, da sie eine klebrige Masse bildet; ihre Lösung gab beim Verdampfen einen grünen, glänzenden, blasigen Rückstand von der Zusammensetzung $H_4Pt_3O(HO_2)_8 + 2N_2O$, und durch Neutralisiren mit Potasche und Verdampfen wurde das Kaliumsalz $K_4Pt_3O(NO_2)_8 + 2H_2O$ in schiefen, vierseitigen, glänzenden, chromgelben Täfelchen erhalten.

Die Platinonitrite verbinden sich leicht mit zwei Atomen Chlor, Brom oder Jod zu Salzen, welche gut krystallisiren [1]) und die Halogene sehr fest gebunden enthalten.

Die Knallplatine.

Als Knallplatin wurde eine explosive Verbindung bezeichnet, welche Proust und Döbereiner durch Einwirkung von Kalilauge auf Platinsalmiak erhielten. Wie E. v. Meyer fand, bilden sich dabei, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Körper, welche alle sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen. Ueber die Constitution derselben ist nichts bekannt, weshalb man ihnen keinen rationellen Namen beilegen kann.

Tetrachlorknallplatin, $Pt_4Cl_4N_4H_{24}O_{12}$, entsteht als gelber Niederschlag, wenn man zu Platinsalmiak unter Erhitzen so lange Kalilauge fügt, bis eine bleibende, schwach alkalische Reaction eintritt. Durch Einwirkung von Ammoniak werden leicht zwei Atome Chlor entzogen, während das dritte schwieriger entfernt wird, und das vierte sehr fest gebunden ist; bei 150° giebt es vier Molecüle Wasser ab und explodirt beim stärkeren Erhitzen.

Trichlorknallplatin, $Pt_4(OH)Cl_3N_4H_{24}O_{12}$, bildet sich, wenn man eine ungenügende Menge Kalilauge ziemlich rasch zusetzt. Ammoniak entzieht ihm nur zwei Atome Chlor und beim Erhitzen giebt es drei Molecüle Wasser ab.

Dichlorknallplatin, $Pt_4N_4Cl_2H_{24}O_{12}$, erhält man durch Erhitzen von Platinsalmiak mit Kalilauge, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, als schön gelben Niederschlag, der bei 145° drei Molecüle Wasser abgiebt.

Chloroxyknallplatin, $Pt_4Cl(OH)N_4H_{24}O_{12}$, ist ein dunkelgelbes Pulver, das beim Erhitzen von Platinsalmiak mit 4,7 Molecülen Kali entsteht und bei 150° vier Molecüle Wasser verliert. Während die drei vorhergehenden Verbindungen Oxalsäure in wässeriger Lösung lebhaft oxydiren, wirkt Chloroxyknallplatin kaum darauf ein.

---

[1]) Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem. [2] 3, 214; Nilson, ibid. [2] 21, 172. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 18, 305.



Platinammoniumverbindungen.

(582) Aehnlich wie Kobalt können sich verschiedene Platinsalze mit Ammoniak zu eigenthümlichen Verbindungen vereinigen, deren Constitution noch nicht sicher bekannt ist. Die erste Verbindung der Art wurde von Magnus[1]) 1828 entdeckt; durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinochlorid erhielt er ein grünes, unlösliches Salz von der Zusammensetzung $PtCl_2(NH_3)_2$, welches als grünes Salz von Magnus bekannt wurde. Gros[2]) erhielt dann durch Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe eine Reihe von blassgelben oder farblosen Salzen, und später stellten Reiset[3]) und Peyronne[4]), unabhängig von einander, durch Einwirkung von Ammoniak auf Magnus' Salz oder Platinochlorid zwei andere Reihen von Salzen dar, die als Chloride von Reiset's erster und zweiter Base unterschieden wurden, und Peyronne zeigte, dass Magnus' Salz das Platinochlorid der zweiten Base ist.

Weitere Untersuchungen und theoretische Speculationen wurden dann von einer Anzahl Chemiker angestellt[5]). Die Platinammoniumverbindungen fasste man früher als Salze von Basen auf, welche sich vom Ammoniumoxyd, durch Ersatz des Wasserstoffes durch Platin oder Oxyde und Chloride desselben, ableiten. Blomstrand gebührt das grosse Verdienst, diese Verbindungen von einfachen Gesichtspunkten aus, welche besonders die zahlreichen Fällen von Isomerie berücksichtigen, zu erklären. Hiernach sind die Platinverbindungen Sauerstoffverbindungen des Platins, welche zwischen Platin und der elektronegativen Säuregruppe zwei oder mehrere Molekel zweiwerthiges Ammoniak eingeschaltet enthalten. Blomstrand classificirt die Platinbasen in solche, welche der Oxydulreihe angehören, ferner in solche der Oxydreihe und drittens in Verbindungen, welche zwei oder mehrere Platinatome enthalten.

Platinverbindungen, der Oxydulreihe zugehörig.

1. Platosemiammine $Pt{<}{NH_3-R \atop R}$[6])

2. Platosammine $Pt{<}{NH_3-R \atop NH_3-R}$

---

[1]) Pogg. Ann. 14, 242. — [2]) Gros, Ann. Chim. Phys. [2] 69, 204. — [3]) Reiset, ibid. [3] 11, 417 und Compt rend. 10, 870; 18, 1103. — [4]) Ann. Chim. Phys. [3] 12, 193 und 16. 462. — [5]) Magnus, Pogg. Ann. 14, 242. Raewsky, Ann. Chim. Phys. [3] 22, 278. Grimm, Ann. Chem. Pharm. 99. 67. Claus, Journ. f. prakt. Chem. [2] 2; 63, 99. Odling, Chem. News 21, 269, 289. Cleve (Kg. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 10, Nr. 93); Blomstrand (Acta soc. scient. Upsal. 1866); Jörgensen (Journ. f. prakt. Chem. [2] 16, 345; 33, 489); Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 267; 8, 153; Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 35; 14, 506; Klason, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1477. — [6]) R = HO, Cl, Br, J, NO_3 u. A.



3. Platodiammine $Pt<{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-NH_3-R}$

4. Platosemidiammine $Pt<{NH_3-NH_3-R \atop R}$

5. Platomonodiammine $Pt<{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-R}$

Platinverbindungen, der Oxydreihe zugehörig.

1. Platinosemiammine $R_2>Pt<{NH_3-R \atop R}$

2. Platinammine $R_2>Pt<{NH_3-R \atop NH_3-R}$

3. Platindiammine $R_2>Pt<{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-NH_3-R}$

4. Platinsemidiammine $R_2>Pt<{NH_3-NH_3-R \atop R}$

5. Platinmonodiammine $R_2>Pt<{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-R}$

Verbindungen mit zwei oder mehreren Platinatomen.

1. Diplatodiammine $Pt_2<{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-NH_3-R}$

2. Diplatosindiammine $R_2>Pt_2<{NH_3-NH_3-R \atop NH_3-NH_3-R}$

3. Diplatindiammine $R_2>Pt_2<\begin{matrix}NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R\end{matrix}$

4. Tetraplatinammine $R_2>Pt_4.(NH_3)_8R_8$.

5. Octoplatinammine $R_2>Pt_8.(NH_3)_{16}.J_{16}$.

Platosemiammine.

Die Base dieser Verbindungen, das Platosemiamminhydroxyd, $Pt(NH_3)(HO)_2$, ist nicht bekannt. Von den Salzen derselben ist u. A. dargestellt das

Kaliumplatosemiamminchlorid, $PtNH_3.Cl_2.KCl + H_2O$, welches durch Einwirkung von Kaliumplatinchlorür auf Platosemiamminchlorid und Platodiamminchlorid neben dem grünen Magnus'schen Salze entsteht. Es bildet gelbe, trikline Prismen, welche wasserlöslich und in Alkohol unlöslich sind. Kocht man die Lösung des Salzes mit Ammoniumoxalat, so bildet sich in Wasser schwer lösliches Kaliumplatosemiamminoxalat[1]).

---

[1]) Cossa, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 2503.

Platosammine.

Dieselben entstehen aus den entsprechenden Diamminverbindungen, wenn man denselben die Elemente von Ammoniak entzieht. Die Verbindungen sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser und lösen sich in Ammoniak unter Rückbildungen von Diamminverbindungen.

Platosamminhydroxyd, $Pt(NH_3)_2(OH)_2$, entsteht durch Zersetzen des Sulfats mit Barytwasser. Es ist krystallinisch, sehr leicht in Wasser löslich, reagirt stark alkalisch, fällt die Lösungen vieler Metallsalze, zersetzt Ammoniumsalze unter Entwickelung von Ammoniak und absorbirt begierig Kohlendioxydgas (Odling[1]).

Platosamminoxyd, $Pt(NH_3)_2O$, bildet sich durch Erhitzen des Hydroxyds auf 110° als graue poröse Masse, welche bei 200° in Stickstoff, Platin, Ammoniak und Wasser zerfällt.

Platosamminchlorid, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, entsteht durch Erhitzen von Platodiamminchlorid auf 220 bis 270°, oder durch Erhitzen des Salzes mit Salzsäure, sowie auch durch Kochen von Magnus'schem grünen Salz mit Ammoniumnitrat oder Sulfat. Es ist ein schwefelgelbes, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Krystallpulver, welches sich bei 0° in 4472 und bei 100° in 130 Thln. Wasser löst. Beim Erhitzen zerfällt das Salz in Platin, Chlorammonium, Salzsäure und Stickstoff. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Salzes alles Chlor als Chlorsilber.

Platosamminbromid, $Pt(NH_3)_2Br_2$, ist ein hellgelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, den man durch Mischen der Lösungen des Nitrats und von Kaliumbromid erhält.

Platosamminjodid, $Pt(NH_3)_2J_2$, bildet sich durch Kochen der wässerigen Lösung des Diamminjodids, als schön orangegelbes Pulver. In Ammoniak löst sich dasselbe unter Rückbildung des Diamminjodids und vereinigt sich direct mit Jod zu einer Platinamminverbindung.

Platosammincyanid, $Pt(NH_3)_2(CN)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Cyansilber; aus wässeriger Lösung krystallisirt das Salz in blassgelben Nadeln.

Platosamminsulfat, $Pt(NH_3)_2SO_4 . H_2O$, erhält man durch Kochen des Jodids oder Chlorids mit Wasser und Silbersulfat. Es ist gelblichweiss, krystallinisch, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und reagirt sauer; beim Erhitzen verliert das Salz Krystallwasser unter Zersetzung.

Platosamminnitrat, $Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$, entsteht durch Kochen des Chlorids oder Jodids mit Silbernitrat; es löst sich ziemlich lang-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 685.



sam in heissem Wasser und krystallisirt in gelblichen, mikroskopischen Nadeln.

Platosamminnitrit, $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, erhält man durch Kochen des Chlorids mit einer Lösung von Kaliumnitrit. Das Salz krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, vierseitigen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und beim Erhitzen unter schwacher Detonation zersetzt werden.

Platodiammine.

Die Salze entstehen durch Auflösen vun Platinoxydul- oder Platosemiammin, Platosammin- oder Platosemidiamminverbindungen in einem Ueberschusse von Ammoniak. Durch Erhitzen gehen dieselben in die entsprechenden Platosamminverbindungen über. Der grössere Theil der Salze ist in Wasser schwer löslich, so dass dieselben durch Umsetzung der Chloridverbindungen mit den entsprechenden Säuren erhalten werden können. Das Platodiamminoxyd ist nicht bekannt.

Platodiamminhydroxyd, $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, entsteht durch Fällen des Sulfats mittelst Barytwasser und Concentriren der Lösung im Vacuum. Es bildet weisse, nadelförmige Krystalle. Die wässerige Lösung, welche stark basische Eigenschaften besitzt, scheidet aus Metallsalzen Hydroxyde ab.

Platodiamminchlorid, $Pt(NH_3)_4Cl_2$. Kocht man Platinochlorid oder Magnus'sches grünes Salz oder Platosamminchlorid anhaltend mit Ammoniak, indem man letzteres von Zeit zu Zeit erneuert, so krystallisirt auf Zusatz von Alkohol das Salz in farblosen, tetragonalen Nadeln aus, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können. Durch Erhitzen auf 240 bis 270° geht das Salz in Platosamminchlorid über. Das Platodiamminchlorid bildet mit anderen Chloriden leicht Doppelsalze.

Platodiamminbromid, $Pt(NH_3)_4Br_2 . 3H_2O$, bildet sich durch Umsetzung des Sulfats mit Baryumbromid. Farblose Prismen oder Würfel.

Platodiamminjodid, $Pt(NH_3)_4J_2$, entsteht analog wie die vorige Verbindung. Perlmutterglänzende Blättchen.

Platodiamminsulfat, $Pt(NH_3)_4SO_4$. Löst man saures Platodiamminsulfat in heissem Wasser und neutralisirt mit Ammoniak, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in schuppenförmigen Krystallen ab. Saures Platodiamminsulfat erhält man durch Hinzufügen von Schwefelsäure zum Chlorid.

Platodiamminnitrat, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, entsteht durch Fällung der wässerigen Lösung des Chlorids mittelst Salpetersäure. Aus siedender wässeriger Lösung erhält man das Salz in farblosen oder gelb

gefärbten Krystallen. Leitet man in die wässerige, mit Salpetersäure versetzte Lösung des Salzes salpetrige Säure ein, so entsteht ein blauer Niederschlag, $2\,Pt(NH_3)_4(NO_3)_2 + N_2O_3 . N_2O_5$, welcher in Wasser mit blauer Farbe löslich ist und auf Zusatz von Salpetersäure aus dieser Lösung wiederum gefällt wird.

Platosemidiammine.

Diese Salze sind isomer mit den Platosamminen.

Platosemidiamminchlorid, $Pt(NH_3)_2Cl_2$. Durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Platinochlorid entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher, mit Wasser gekocht, in das grüne, unlösliche Magnus'sche Salz und in eine Lösung des Chlorids zerfällt, das aus dieser Lösung in kleinen, gelben Prismen krystallisirt, welche in 3,87 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 26 Thln. kochendem Wasser löslich sind. Peyronne löst zur Darstellung des Salzes Platinochlorid in Salzsäure, neutralisirt die concentrirte Lösung mit Ammoniumcarbonat, erhitzt zum Sieden und fügt Ammoniak in grossem Ueberschusse hinzu. Aus der gelb gefärbten Flüssigkeit scheidet sich eine dunkel gefärbte Substanz ab, welche durch Filtration getrennt wird; in der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Chlorid aus, welches möglichst rasch von der Mutterlauge getrennt und aus heissem Wasser krystallisirt werden muss.

Platosemidiamminbromid, $Pt(NH_3)_2Br_2$, erhält man durch Fällung einer concentrirten Nitratlösung mit Bromkalium in goldgelben, glänzenden Nadeln, welche beim Auswaschen mit Wasser ziegelroth werden.

Platosemidiamminjodid, $Pt(NH_3)_2J_2$, entsteht auf analoge Weise wie die Bromverbindung. Feine, gelbe, mikroskopische Krystalle.

Platosemidiamminsulfat, $Pt(NH_3)_4SO_4 + H_2O$, bildet sich beim Kochen des Jodids oder Chlorids mit Wasser und Silbersulfat. Farblose krystallinische Verbindung, welche in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser leichter löslich ist. Die Verbindung verliert das Krystallwasser erst bei einer Temperatur, bei welcher dieselbe zersetzt wird.

Platosemidiamminnitrat, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, bildet weissliche, aus Blättchen und Nadeln bestehende Krusten, welche durch Zersetzung des Chlorids mit Silbernitrat erhalten werden.

Platosemidiamminnitrit, $Pt(NH_3)_4(NO_2)_2$, entsteht durch Kochen des Chlorids mit Kaliumnitritlösung, welche mit Essigsäure schwach angesäuert werden muss. Das Salz krystallisirt aus kochendem Wasser in weissgelben Prismen, die schwer löslich sind. Beim Erhitzen explodirt die Verbindung unter Zurücklassung von voluminösem metallischem Platin.

Platomonodiammine.

Die Base der Platomonodiammine ist nicht bekannt.

Platomonodiamminchlorid, $Pt(NH_3)_3Cl_2$, erhält man durch Hinzufügen von Salzsäure zu der mit Eis gut abgekühlten Lösung des Nitrats. Farblose, in Wasser lösliche, glänzende Schuppen.

Platomonodiamminchloridplatinchlorür, $2\,Pt(NH_3)_3Cl_2 + PtCl_2$, bildet sich durch tropfenweises Hinzufügen von Ammoniumcarbonat zu einer siedenden, mit Ammoniumcarbonat neutralisirten Lösung von Platinochlorid. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erhält man die Verbindung als granatrothe, kleine Krystalle, welche in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung löslich sind.

Beim Zersetzen mit Silbernitrat und Concentriren der Lösung erhält man das Nitrat in hellgelben Krusten. Versetzt man die concentrirte Lösung des Diamminchloridsalzes mit Salzsäure, unter guter Abkühlung, so entsteht das Chlorid $Pt(NH_3)_3Cl_2$, welches sich mit Chlor direct zu Platomonodiamminchlorid vereinigt.

Platinsemiammine.

Die Base dieser Verbindungen ist nicht bekannt.

Kaliumplatinsemiamminchlorid, $Cl_2{>}PtNH_3\,.\,Cl_2\,.\,KCl$, bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Platosemiamminchlorid ($2\,PtNH_3\,.\,Cl_2$) und Platodiamminchlorid ($Pt(NH_3)_4\,.\,Cl_2$). Durch Concentriren der von dem ausgeschiedenen Platindiamminchlorid getrennten Flüssigkeit und Hinzufügen von Chlorkalium erhält man die Verbindung in triklinen Krystallen, welche ein Molecül Wasser enthalten.

Platinammine.

Die Base der Platinammine, das Hydroxyloplatinamminhydroxyd, $(HO)_2{>}Pt{<}{NH_3-OH \atop NH_3-OH}$, erhält man durch Fällung einer Lösung des Nitratonitrats mittelst Ammoniak in der Siedhitze. Es bildet kleine, glänzende Krystalle, welche in Wasser von gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich sind. In heissem Wasser, sowie in verdünnten Säuren ist die Base löslich.

Die Salze des Hydroxyloplatinamminhydroxyds entstehen durchweg durch Oxydation der Platosammine mittelst Halogenen oder Salpetersäure. Durch Schwefeldioxyd werden die Salze zu Platosamminen reducirt, während dieselben durch Erhitzen mit Ammoniak in Platindiammine übergeführt werden. Silbernitrat fällt aus den Lösungen nur das an Ammoniak, nicht das an Platin gebundene Chlor.

Chloroplatinamminchlorid, $Cl_2>Pt(NH_3)_2Cl_2$, bildet sich, wenn man Platosamminchlorid in Wasser suspendirt und Chlorgas einleitet. Man setzt das Einleiten so lange fort, bis die blassgelbe Farbe des Salzes in Citronengelb übergegangen ist. Leichter darstellbar ist die Verbindung durch Oxydation der mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Platosamminchlorid mittelst Kaliumpermanganat (Odling).

Die Verbindung krystallisirt in Octaëdern oder in quadratischen Tafeln; dieselbe ist sehr beständig und wird von Säuren kaum angegriffen.

Bromoplatinamminbromid, $Br_2>Pt(NH_3)_2.Br_2$, entsteht, analog wie das Chlorid, durch Oxydation von Platosamminbromid mit Brom. Rothgelbe quadratische Tafeln.

Jodoplatinamminjodid, $J_2>Pt(NH_3)_2.J_2$, bildet sich auf gleiche Weise. Schwarzes Pulver.

Hydroxyloplatinamminnitrat, $(HO)_2>Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$, entsteht durch längeres Kochen der Lösung des Chlorids mit einem Ueberschuss von Silbernitrat. Gelbliches, krystallinisches Pulver.

Nitratoplatinamminnitrat, $(NO_3)_2>Pt(NH_3)_2(NO_3)_2$, entsteht durch Eindampfen einer Lösung von Hydroxylonitrat mit Salpetersäure. Der erhaltene Krystallbrei wird mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gewaschen.

Nitratoplatinamminnitrit, $(NO_3)_2>Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Platosamminnitrit. Farblose Krystalle.

Sulfatoplatinamminsulfat, $SO_4>Pt(NH_3)_2SO_4$, entsteht durch Eindampfen der Base mit verdünnter Schwefelsäure.

Platindiammine.

Die Base dieser Verbindungen ist nicht dargestellt. Die Salze entstehen durch Oxydation der Platodiammine oder aus den Platinamminen durch Einwirkung von Ammoniak.

Chloroplatindiamminchloridplatinchlorür, $Cl_2>Pt(NH_3)_4Cl_2 + PtCl_2$, entsteht durch Vermischen der Lösung von Platodiamminchlorid mit Wasserstoffplatinchlorid. Das Salz bildet sich auch, wenn man das Magnus'sche Salz in kochendem Wasser suspendirt und Chlorgas einleitet. Hellrothes, krystallinisches Pulver.

Chloroplatindiamminchlorid, $Cl_2>Pt(NH_3)_4Cl_2$, entsteht durch Einleiten von Chlorgas in eine mässig concentrirte Lösung von Platodiamminchlorid, bis die Lösung roth gefärbt ist. Dieselbe Verbindung entsteht durch Lösen von Platinamminchlorid in Ammoniak. Hellgelbes Pulver, in Wasser unlöslich.

Bromoplatindiamminbromid, $Br_2>Pt(NH_3)_4Br_2$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Platodiamminphosphat. Orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist.

Jodoplatindiamminjodid, $J_2>Pt(NH_3)_4J_2$, entsteht durch Fällung von Platodiamminchlorid mittelst Kaliumtrijodid. Schwarzes, graphitähnliches Pulver.

Chloroplatindiamminsulfat, $Cl_2>Pt(NH_3)_4SO_4$, bildet sich durch Fällung einer heissen Lösung des Chloronitrats mittelst Schwefelsäure.

Chloroplatindiamminnitrat, $Cl_2>Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von wenig Salpetersäure auf Platodiamminchlorid oder auf das grüne Magnus'sche Salz. Schwach gelb gefärbte Prismen.

Platinsemidiammine.

Das Platinsemidiamminhydroxyd ist nicht bekannt. Die Salze der Base sind isomer mit den Platinamminen und werden ähnlich wie diese aus den Platosemidiamminen erhalten.

Chloroplatinsemidiamminchlorid, $Cl_2Pt(NH_3)_2Cl_2$, wird durch Einwirkung von Chlor auf Platosemidiamminchlorid gewonnen; es entsteht auch durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von Chlorammonium auf den Niederschlag, welchen Silbernitrat in einer heissen Lösung von Wasserstoffplatinchlorid hervorbringt (Jörgensen). Schweres, orangefarbenes, aus rhombischen oder hexagonalen Blättchen bestehendes Pulver, welches beim Erhitzen dunkelgrün wird und sich bei 240° zersetzt. Das Salz löst sich bei 0° in 300 Thln. und bei 100° in 65 Thln. Wasser.

Bromoplatinsemidiamminbromid, $Br_2Pt(NH_3)_2Br_2$, bildet sich durch Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendirtes Platosemidiamminbromid. Rhombische Tafeln, welche sich in Wasser mit tiefgelber Farbe auflösen.

Jodoplatinsemidiamminjodid, $J_2Pt(NH_3)_2J_2$, entsteht nach Jörgensen, wenn man zu der von der Darstellung der Chloridverbindung herrührenden Mutterlauge Jodkalium hinzugiebt. Glänzende, schwarze oder tief purpurrothe Krystalle, welche sich in Wasser mit tiefrother Farbe lösen.

Platinmonodiammine.

Das Platinmonodiamminhydroxyd ist nicht bekannt. Die Salze erhält man ähnlich wie die vorhergehenden Salze aus den entsprechenden Platomonodiamminverbindungen.

Chloroplatinmonodiamminchlorid, $Cl_2>Pt(NH_3)_3Cl_2$, entsteht durch Kochen des Platochlorids mit Königswasser. Das Salz

krystallisirt in hellgelben, glänzenden, rhombischen oder hexagonalen Tafeln, welche in Wasser löslich sind.

Bromoplatinmonodiamminnitrat, $Br_2>Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. Setzt man Brom zu der Lösung des Platonitrats, so erhält man beim Verdunsten eine gelbe, krystallinische Kruste oder goldgelbe Schuppen.

Diplatodiammine.

Das Diplatodiamminhydroxyd, $Pt_2(NH_3)_4(OH)_2 + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von heisser Natronlauge auf Platinsemidiamminchlorid. Weisses Pulver, welches beim Erhitzen explodirt. Salzsäure verwandelt dasselbe in einen gelben Körper, welcher beim Kochen mit Wasser das Chlorid $Pt_2(NH_3)_4Cl$ liefert, ein amorphes, schwarzes Pulver, welches wie das Nitrat $Pt_2(NH_3)_4(NO_3)_2$ beim Erhitzen explodirt.

Kocht man das Diplatodiamminhydroxyd mit Königswasser, so erhält man das Diplatindiamminchlorid, $Cl_2>Pt_2(NH_3)_4Cl_2 + H_2O$, ein gelbes, amorphes Pulver.

Diplatindiammine.

Die Base der Salze, das Hydroxylodiplatindiamminhydroxyd,

$$R_2>Pt_2\begin{cases} NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R \\ NH_3-NH_3-R \\ NH^3-NH_3-R \end{cases}$$

ist nicht dargestellt.

Behandelt man das Jodid, Jodo- oder Bromonitrat des Platindiammins mit Ammoniak, so entstehen: $J_2>Pt_2(NH_3)_8.J_2O$, $J_2>Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_2O$ und $Br_2>Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_2O$.

Bromodiplatindiamminnitrat, $Br_2>Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_4 + 2H_2O$, bildet sich durch Oxydation von $Br_2>Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_2O$ mittelst Salpetersäure. Gelbe, glänzende, in heissem Wasser lösliche Krystalle.

Jododiplatindiamminnitrat, $J_2>Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_4$, entsteht durch Behandeln der Verbindung $J_2>Pt_2(NH_3)_8(NO_3)_2O$ mit Ammoniak als orangegelbes, in Wasser lösliches Pulver; aus heisser, wässeriger Lösung in orangerothen Prismen krystallisirbar.

Tetraplatindiammine und Octoplatindiammine.

Tetraplatinamminjodid, $Pt_4(NH_3)_8J_{10}$, bildet sich aus dem Diplatosindiamminsuperjodid durch Behandeln mit Kalilauge und Einwirkung von Jodwasserstoff auf das erhaltene Reactionsproduct.

Octoplatinamminjodid, $Pt_8(NH_3)_{16}J_{18}$, entsteht auf analoge Weise aus dem Tetraplatinamminjodid.

Platinocyanide.

(583) Das Kaliumsalz entsteht, wenn man Platinschwamm mit gelbem Blutlaugensalz glüht [1]) oder Platinochlorid in Kaliumcyanid löst [2]). Durch Doppelzersetzung kann man daraus andere Salze gewinnen.

Platinocyansäure oder Platincyanwasserstoff, $H_2Pt(CN)_4$, erhält man durch Zersetzen des Kupfer- oder Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff (Quadrat) oder des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure [3]). Man dampft zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether aus und lässt bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. Man erhält entweder prachtvoll zinnoberrothe Prismen mit blauem Flächenschimmer, welche die Zusammensetzung $H_2Pt(CN)_4 + 5\,H_2O$ haben, oder gelblichgrüne Krystalle mit Kupfer- oder Goldglanz, welche mehr Wasser enthalten. Auf 100° erhitzt, werden sie gelb, bei 140° und bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Sie sind zerfliesslich, lösen sich farblos in Alkohol; ihre wässerige Lösung zersetzt Carbonate.

Kaliumplatinocyanid, $K_2Pt(CN)_4 + 4\,H_2O$, erhält man am besten durch Auflösen von Aetzkali und Platinsalmiak in einer kochenden, concentrirten Lösung von Kaliumcyanid; wenn sich kein Ammoniak mehr entwickelt, lässt man erkalten, wobei das Salz auskrystallisirt [4]). Das Salz entsteht auch, wenn man Platinschwamm mit concentrirter Kaliumcyanidlösung kocht, oder ein Gemisch der beiden Körper im Wasserdampf auf 500 bis 600° erhitzt [5]):

$$4\,KCN + Pt + 2\,H_2O = K_2Pt(CN)_4 + 2\,KOH + H_2.$$

Es bildet lange, rhombische, gelbe Prismen mit blauem Flächenschimmer, welche sehr leicht in heissem Wasser löslich sind.

Sättigt man seine heisse Lösung mit Chlor oder kocht es mit Königswasser und dampft ein, so erhält man farblose Prismen von Kaliumchlorplatinocyanid, $K_2Pt(CN)_4Cl_2 + 2\,H_2O$. Mischt man eine Lösung des letzteren im richtigen Verhältniss mit Kaliumplatinocyanid, so entsteht das Doppelsalz $5\,K_2Pt(CN)_4 + K_2Pt(CN)_4Cl_2 + 21\,H_2O$, welches in prachtvollen grünen Prismen mit lebhaftem Kupferglanz krystallisirt und mit Wasser eine farblose Lösung bildet. Man hielt dieses Salz, welches sich auch bildet, wenn man Kaliumplatinocyanid nicht zu lange mit Chlor behandelt, für ein dem rothen Blutlaugensalz analoges Platinicyanid, da man seinen Chlorgehalt übersah,

---

[1]) L. Gmelin, Handbuch. — [2]) Knop, Ann. Chem. Pharm. **43**, 111 und Quadrat, ibid. **63**, 164; **65**, 249; **70**, 300. — [3]) Weselsky, Journ. f. prakt. Chem. **69**, 276. — [4]) Martius, Ann. Chem. Pharm. **117**, 357. — [5]) Deville u. Debray, Compt. rend. **82**, 241.

und weil es in alkalischer Lösung oxydirend wirkt, indem sich Kaliumhypochlorit bildet:

$$6 K_2Pt(CN)_4Cl_2 + 2 KOH = 6 K_2Pt(CN)_4 + KOCl + KCl + H_2O.$$

Seine richtige Zusammensetzung wurde von Hadow festgestellt [1]).

Baryumplatinocyanid, $BaPt(CN)_4 + 4 H_2O$, wurde zuerst durch Einleiten von Blausäure in ein in Wasser aufgeschwemmtes Gemenge von Platinochlorid und Baryumcarbonat erhalten [2]). Man erhält es auch leicht durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Barytwasser. Es bildet grosse rhombische Krystalle, welche in der Richtung der Hauptaxe betrachtet zeisiggrün, senkrecht darauf schwefelgelb erscheinen und violettblauen Flächenschimmer zeigen.

Magnesiumplatinocyanid, $2 MgPt(CN)_4 + 7 H_2O$, wird durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Magnesiumsulfat erhalten und ist eines der schönsten Salze dieser Gruppe. Es bildet rothe Prismen, deren Seitenflächen lebhaft grün schillern, während die Endflächen einen blauen oder purpurfarbenen Reflex zeigen. Aus Weingeist krystallisirt es mit sechs Molecülen Wasser in vierseitigen, citronengelben Tafeln mit blauem Flächenschimmer, deren Krystallgruppen häufig alle Nüancen von Roth, Grün und Blau zeigen.

Ausser diesen kennt man noch viele andere Platinocyanide, von denen sich viele durch ihr prachtvolles Farbenspiel auszeichnen (z. B. das Lithiumdoppelsalz). Einige sind in Wasser unlöslich und werden durch Doppelzersetzung als Niederschläge erhalten, wie das Kupfersalz, welches ein grünes Pulver ist. Setzt man eine Lösung eines Platinocyanides zu einer Lösung eines Mercuri- oder Mercurosalzes [3]), so entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Mercuronitrat schön blau wird; diese Reaction ist sehr charakteristisch [4]).

Platinothiocyanate.

(584) Kaliumplatinothiocyanat, $K_2Pt(SCN)_4$, erhält man durch Auflösen des Dichlorids in einer Lösung von Kaliumthiocyanat, oder besser, indem man gleiche Theile von Kaliumplatinochlorid und Kaliumthiocyanat in möglichst wenig Wasser löst, wobei starke Erwärmung eintritt und beim Erkalten sich das Salz in mikroskopischen, rothen Prismen absetzt.

Wenn man das entsprechende Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so erhält man eine Lösung der freien Säure, die sich sehr leicht zersetzt [5]).

---

[1]) Quart. Journ. Chem. Soc. 13, 106. — [2]) Weselsky, Journ. prakt. Chem. 69, 276. — [3]) Gmelin, 8, 49. — [4]) Vergl. Werner, „Ueber eine eigenthümliche Classe von Platinverbindungen und die sogenannten isomeren Platosoxalsäuren“, Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 46. — [5]) Buckton, Quart. Journ. Chem. Soc. 7, 22.

Platinithiocyanate.

(585) Platinithiocyansäure, $H_2Pt(SCN)_6$. Durch Zersetzung des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine dunkelrothe, sehr saure Lösung, welche Carbonate zersetzt und Zink unter Wasserstoffentwickelung löst. Beim Abdampfen im Vacuum hinterbleibt eine undeutlich krystallinische Masse.

Kaliumplatinithiocyanat, $K_2Pt(SNC)_6$, bildet sich durch Zusatz von nicht überschüssigem Kaliumthiocyanat zu einer Lösung von Kaliumplatinichlorid und Erhitzen bis nahe zum Sieden. Die filtrirte Lösung setzt beim Erkalten grosse, sechsseitige Prismen oder Tafeln von carminrother Farbe und sehr ekelhaftem Geschmack ab. In Wasser löst es sich mit so tiefrother Farbe, dass ein Tropfen der concentrirten Lösung 100 000 Thle. Wasser noch deutlich färbt.

Kocht man es in concentrirter Lösung mit Ammoniumsulfat, so erhält man das sehr ähnliche Ammoniumplatinithiocyanat.

Die Platinithiocyanate der Erdalkalimetalle sind ebenfalls in Wasser löslich und krystallisirbar; die der schweren Metalle sind unlöslich und haben eine gelbe bis schwarzrothe Farbe (Buckton).

Platin und die Elemente der Schwefelgruppe.

(586) Platinmonosulfid, PtS, entsteht, wenn man Platinschwamm in einer luftleeren Glasröhre mit Schwefel erhitzt (E. Davy) oder Platinochlorid mit Soda und Schwefel schmilzt und die Masse mit Wasser auszieht. Es bildet ein graues Pulver oder glänzende Nadeln, welche man auch leicht erhält, wenn man Platin mit Eisensulfid und Borax zusammenschmilzt, wobei sich das Platinsulfid im geschmolzenen Schwefeleisen auflöst und beim Erkalten auskrystallisirt [1]). Es ist unlöslich in Königswasser; beim Glühen an der Luft zersetzt es sich unter Zurücklassung von Platin, und in Wasserstoff erglüht es unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Platinschwamm.

Platindisulfid, PtS_2, erhält man durch Erhitzen von Platinsalmiak mit Schwefel zur dunklen Rothgluth als stahlgraues Pulver. Leitet man Schwefelwasserstoff durch die Lösung eines Platinsalzes, so entsteht zuerst ein schwarzer Niederschlag von Sulfid, der bei weiterer Einwirkung des Gases hellbraun wird, indem Wasserstoffplatinsulfid entsteht, das an der Luft den Schwefelwasserstoff wieder abgiebt. Platindisulfid verbindet sich mit basischen Sulfiden und löst sich daher in den Sulfiden der Alkalimetalle.

Kaliumplatinothioplatinat, $K_2Pt_4S_6 = K_2S, 3PtS, PtS_2$, erhält man durch Zusammenschmelzen von Platinschwamm mit Potasche

---

[1]) Debray u. Deville, Compt. rend. 89, 587.

und Schwefel und Auslaugen der Masse mit Wasser in kleinen, harten, sechsseitigen Tafeln, die beim Erhitzen an der Luft wie Zunder verglimmen. Verdünnte Salzsäure verwandelt es in $H_2Pt_4S_6$, das sich an der Luft rasch zu Platinsesquisulfid, Pt_2S_3, oxydirt, welches ein stahlgraues Krystallpulver bildet.

Dinatriumplatinothioplatinat oder Dinatriumplatosulfoplatinat, $Na_4Pt_3S_6 = 2(Na_2S, PtS)PtS_2$, wird ähnlich wie die vorhergehende Verbindung erhalten und bildet hell kupferrothe, dünne Krystallnadeln. Salzsäure verwandelt es ohne Formveränderung in die rothbraune Verbindung $H_4Pt_3S_6$, welche sich an der Luft äusserst schnell zu Sesquisulfid oxydirt [1]). Durch siedendes Wasser zerfällt das Dinatriumdoppelsalz in:

$$\left.\begin{matrix} Na_2S.PtS \\ Na_2S.PtS \end{matrix}\right\} PtS_2 + \left.\begin{matrix} Na_2S.PtS \\ Na_2S.PtS \end{matrix}\right\} PtS_2$$

$$= Na_2S.PtS\} 2PtS_2 + 3(Na_2S.PtS).$$

Die erstere Verbindung bezeichnet Schneider (Journ. f. prakt. Chem. 48, 411) als Natriumplatodisulfoplatinat, die zweite, nur vorübergehend in wässeriger Lösung existirend, als Natriumsulfoplatinat.

R. Schneider (Journ. f. prakt. Chem. 45, 401) erhielt durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Platinschwamm, 2 Thln. Musivgold, 6 bis 8 Thln. Kaliumcarbonat und 6 bis 8 Thln. Schwefel das Kaliumplatinsulfostannat, $K_2S.PtS.PtS.PtS\}SnS_2$, welches durch Glühen im Wasserstoffstrome unter Bildung von $4H_2S$ und $K_2S.PtS + 2Pt + Sn$ zerfällt. Die Verbindung K_2SPtS oder K_2PtS_2 ist das erste Sulfoplatosat des Platins, welches dargestellt wurde.

Platinschwamm vereinigt sich beim Erhitzen mit Selen unter Feuererscheinung zu einem grauen, unschmelzbaren Pulver, welches beim Glühen vor dem Löthrohr wieder alles Selen abgiebt.

Platin und die Elemente der Phosphorgruppe.

(587) Platin schmilzt mit Phosphor leicht zusammen; erhitzt man fein vertheiltes Platin in Phosphordampf, so verbrennt es mit grossem Glanz zu Platindiphosphid, PtP_2, welches eine metallglänzende Masse ist, die nicht von Salzsäure, aber leicht von Königswasser gelöst wird (Schrötter).

Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf rothglühenden Platinschwamm erhielt Barnett [2]) ein Platinphosphat von der Zusammensetzung PtP_2O_7, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Platinschwamm verbindet sich auch beim Erhitzen unter Feuererscheinung mit Arsen; die spröde Legirung $PtAs_2$ verliert, an der

[1]) Schneider, Pogg. Ann. 138, 604. — [2]) Chem. News 71, 256.

Luft erhitzt, alles Arsen und hinterlässt schmiedbares Platin. Letzteres bildet auch Legirungen mit Antimon, Wismuth und Vanadin.

Erkennung und Bestimmung des Platins.

(588) Wenn man eine Platinverbindung auf dem Kohlenstäbchen in der Gasflamme erhitzt, so erhält man eine graue, schwammige Masse, die nur in Königswasser löslich ist; die concentrirte Lösung giebt mit Kaliumchlorid oder Salmiak die schon beschriebenen charakteristischen Niederschläge.

Schwefelwasserstoff schlägt aus der Lösung eines Platinsalzes, langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen, braunes Disulfid nieder, welches in einem Ueberschuss von gelbem Ammoniumsulfid löslich ist. Eine Lösung von Zinndichlorid färbt eine saure Lösung von Platinichlorid dunkelbraun, indem sich Platinochlorid bildet. Bei der Trennung von anderen Metallen erhält man Platin und Gold zusammen mit Arsen, Antimon und Zinn; die Gegenwart der zwei ersten verräth sich durch die braune Farbe des Niederschlages, den Salzsäure in der Lösung der Sulfide in Ammoniumsulfid erzeugt. In diesem Falle schmilzt man mit Soda und Natriumnitrat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, behandelt den Rückstand, der, neben Gold und Platin, Zinndioxyd und Natriumantimonat enthalten kann, mit Zink und Salzsäure, um die beiden letzteren Verbindungen zu Metall zu reduciren, kocht dann mit Salzsäure, um das Zinn zu entfernen, erhitzt dann mit Salpetersäure und etwas Weinsäure, um Antimon zu lösen, und behandelt den Rückstand mit Königswasser, concentrirt die Lösung und dampft mit etwas Salmiak ein. Man wäscht dann mit Weingeist, der das Goldchlorid löst, aus dem man, nachdem der Weingeist abgedampft ist, das Metall durch Eisenvitriol fällt. Der in Weingeist unlösliche Antheil kann Platinsalmiak enthalten, der beim Glühen Platinschwamm zurücklässt.

Quantitativ bestimmt man das Platin stets als Metall, am genauesten und sichersten durch Elektrolyse [1]), oder durch Glühen des Platinsalmiaks, oder Erhitzen des Kaliumplatinichlorids im Wasserstoffstrome und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser, sowie auch durch Glühen des Sulfids.

Das Atomgewicht des Platins ermittelte Berzelius [2]) durch Analyse des Kaliumplatinchlorids und fand im Mittel 196,7; Andrews [3]), welcher dieselbe Methode benutzte, fand dagegen 197,4, während Seubert durch sorgfältige Analysen dieses Salzes und des Ammoniumplatinichlorids die Zahl 194,46 erhielt [4]). Halberstadt wiederholte diese Analysen und bestimmte auch die Zusammensetzung des Tetra-

[1]) Siehe: Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 4. Aufl., S. 193. — [2]) Lehrb., 5. Aufl. 3, 1212. — [3]) Chem. Gaz. 1852, S. 379. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 207, 1.



bromids, des Kaliumplatinibromids und des Ammoniumplatinibromids durch Elektrolyse dieser Verbindungen. Als Mittel sehr gut stimmender Resultate fand er 194,57 [1]).

Die zu der Gruppe der Platinmetalle gehörenden Metalle lassen sich in eine Gruppe der leichten Platinmetalle, mit dem specif. Gew. 11,8 bis 12, wozu Ruthenium, Rhodium und Palladium gehören, und in eine Gruppe der schweren Platinmetalle, mit dem specif. Gew. 21,1 bis 22,4, wozu Osmium, Iridium und Platin gezählt werden, eintheilen. Die Beziehungen des specifischen Gewichtes zum Atomgewicht und Atomvolumen ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Atomgewicht .	101,4	102,7	106	190,3	192,5	194,3
Specif. Gew. .	12,3	12,1	11,5	22,48	22,4	21,5
Atomvolumen.	8,3	8,6	9,1	8,4	8,6	9,0

Die Atomgewichte und die specifischen Gewichte der beiden Gruppen differiren unter sich nur wenig. Gleiche Verhältnisse beobachten wir auch bei der Eisengruppe:

	Fe	Co	Ni
Atomgewicht . .	55,90	59,30	58,70
Specif. Gew. . .	7,8	8,5	8,8

Die im periodischen System unter einander geordneten Elemente: Eisen, Ruthenium, Osmium, Nickel, Rhodium, Iridium, Kobalt, Palladium, Platin, äussern in ihren chemischen Eigenschaften dieselben Uebereinstimmungen, wie dies bei anderen sogenannten homologen Reihen der Fall ist. Die Verbindungen mit Ruthenium und Osmium zeigen grössere Aehnlichkeit mit dem Eisen, als die mit Rhodium und Iridium. Das gleiche Verhalten beobachtet man beim Rhodium und Iridium, welche mehr unter einander übereinstimmen, als mit Palladium und Platin. Aehnliche Uebereinstimmung beobachtet man bei den beiden letzteren Metallen selbst. Ruthenium und Osmium zeigen wie das Eisen, und im Gegensatz zu Kobalt und Nickel, ausgesprochen den Charakter als Säure bildende Elemente. So bildet das Ruthenium nicht allein eine der Eisen-, Mangan- und Chromsäure entsprechende Verbindung, sondern auch eine solche, welche der Uebermangansäure entspricht; im Gegensatze hierzu bilden Rhodium und Iridium keine Sauerstoffverbindungen mit Säurecharakter. Palladium und Platin bilden nicht, wie Ruthenium, Osmium, Rhodium und Iridium, Oxyde, welche der Formel R_2O_3 entsprechen.

Die Beziehungen der genannten Metalle zum Sauerstoff und Chlor ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2963.

Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
RuO_4	OsO_4	RhO_2	IrO_2	PdO_2	PtO_2
$HRuO_4$	—	Rh_2O_3	Ir_2O_3	PdO	PtO
H_2RuO_4	H_2OsO_4	RhO	IrO	PO_2O	—
RuO_2	OsO_2	—	$IrCl_4$	$PdCl_4$	$PtCl_4$
Ru_2O_3	Os_2O_3	$RhCl_3$	$IrCl_3$	$PdCl_3$	$PtCl_2$
RuO	OsO				
$RuCl_4$	$OsCl_4$				
$RuCl_3$	$OsCl_3$				
$RuCl_2$	$OsCl_2$.				

Von diesen Metallen sind Palladium und Platin mehr basischer Natur, die Oxydulverbindungen derselben sind verhältnissmässig beständiger als die Oxydverbindungen.

Spectralanalyse.

(589) Nach der Wage ist das Spectroskop das werthvollste und wichtigste Instrument für den Chemiker; denn obgleich es in der Analyse erst seit 1860 benutzt wird, hat es schon zu einer Reihe der grossartigsten Entdeckungen geführt. Mit seiner Hülfe können wir die Gegenwart vieler Elemente mit einer Sicherheit nachweisen, wie sie vorher beispiellos war, und die genauere Kenntniss irdischer Materie, welche wir der Spectralanalyse verdanken, ist wohl am besten dadurch bewiesen, dass mit ihrer Hülfe schon sieben neue Elemente entdeckt worden sind.

Die neue Methode der analytischen Forschung hat ferner einen neuen Zweig der Wissenschaft, die astronomische Chemie, ins Leben gerufen; wir sind jetzt im Stande, nicht nur die Gegenwart vieler Elemente, welche auf unserem Planeten vorkommen, in der Sonne und anderen Fixsternen nachzuweisen, sondern sogar die Natur der geheimnissvollen Nebelflecken zu ergründen.

Obgleich bis jetzt die Spectralanalyse nur eine qualitative Methode ist, so ist doch schon der Weg angedeutet, sie auch zu quantitativen Bestimmungen zu benutzen. Die Zeit ist wohl nicht mehr fern, dass die blosse Beobachtung des Spectrums eines Körpers uns Aufschluss giebt, in welchem Mengenverhältniss gewisse Elemente darin enthalten sind (Lockyer und Roberts[1]). Ferner dürfen wir sicher erwarten, durch die Spectralanalyse Aufschluss zu erhalten über den Molecularzustand der Materie, namentlich bei viel höherer Temperatur, als wir dieselbe bis jetzt untersuchen konnten, und die Frage, ob die einfachen Körper zerlegbar sind oder nicht, dürfte durch sie der Entscheidung näher gebracht werden.

Die Principien, auf welche die Spectralanalyse gegründet ist, sind sehr einfach; wenn wir einen Körper, er mag starr oder flüssig sein, erhitzen, bis er anfängt zu glühen, und das von ihm dann ausgestrahlte Licht durch das Spectroskop beobachten, welches weiter unten näher beschrieben wird und dessen Hauptheil ein Flintglasprisma ist, so finden wir, dass derselbe bei dieser Temperatur nur rothes Licht oder die am wenigsten brechbaren Strahlen aussendet.

[1]) Phil. Trans. 164, 495.

Wenn die Temperatur steigt, so erscheinen nach und nach die mehr brechbaren Strahlen, bis der Körper weissglühend wird und dann Strahlen von jedem Grade der Brechbarkeit ausgiebt, wodurch das bekannte von Roth bis Violett sich erstreckende Spectrum entsteht.

Die Spectren weissglühender fester oder flüssiger Körper sind folglich identisch und können nicht zu ihrer Unterscheidung benutzt werden. Ganz anders verhalten sich aber glühende Gase, deren Licht innerhalb gewisser Grenzen nicht Strahlen von jedem Grade der Brechbarkeit enthält, weshalb sie nicht ein ununterbrochenes, sondern ein gebrochenes Spectrum geben, welches aus einzelnen mehr oder weniger zahlreichen hellen Linien besteht, deren Stellung sich nicht ändert, wenn man die Temperatur erhöht. So giebt glühender Natriumdampf nur gelbes Licht aus, dessen Strahlen die Wellenlängen 5895 und 5889 [1]) haben, und deren Spectrum daher aus zwei Linien einer Doppellinie besteht, welche aber so nahe bei einander liegen, dass sie im gewöhnlichen Spectroskop als eine einzige erscheinen. Die eigenthümliche Farbe des glühenden Natriumdampfes zeigt man am einfachsten, indem man eine Perle von Kochsalz an einem Platindraht in eine nicht leuchtende Gasflamme bringt, welche dadurch intensiv gelb gefärbt wird.

(590) Diese gelbe Natriumflamme wurde schon 1752 von Thomas Melville beobachtet, welcher Versuche mit gefärbten Flammen anstellte, ohne aber die Ursache der Gelbfärbung zu erkennen. Seine Beobachtung gab Brewster die Idee zu seiner monochromatischen Lampe, welche er 1822 construirte, und in demselben Jahre untersuchte John Herschel die Spectren verschiedener gefärbter Flammen, wie die rothen, welche Strontiumsalze erzeugen, sowie die grünen, welche das Kupferchlorid und die Borsäure hervorbringen; 1827 bemerkte er darüber: „Die Farben, welche verschiedene Körper der Flamme ertheilen, bieten in vielen Fällen ein einfaches und leichtes Mittel dar, ausserordentlich kleine Mengen davon zu entdecken.“ Fox Talbot, welcher sich 1826 ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigte, schreibt darüber: „Das rothe Theaterfeuer gab ein wunderschönes Spectrum mit vielen hellen Linien oder Lichtmaxima. Im Roth waren die Linien besonders zahlreich und dicht gedrängt, mit dunkeln Stellen dazwischen, ausserdem war eine weiter abliegende Linie da, welche wahrscheinlich von dem in der Mischung enthaltenen Salpeter herrührte. Im Orange war eine helle Linie, eine im Gelb, drei im Grün und noch verschiedene schwächere. Die helle Linie im Gelb rührt ohne Zweifel von der Verbrennung des Schwefels her.“

Talbot irrte sich hier, wie andere Beobachter; sie wussten nicht, dass eine äusserst geringe Menge einer Natriumverbindung im Stande

[1]) In Zehnmillionotel Millimeter.



ist, ein so intensives Licht zu erzeugen und dass Kochsalz auf unserer Erde so verbreitet ist, dass man es in jedem Sonnenstäubchen nachweisen kann; Talbot glaubte, dass die Gegenwart von Wasser in gewissen Fällen die Ursache der gelben Linie sei.

Trotzdem kam er der Wahrheit nahe, wenn er sagte, dass gewisse Körper bestimmte eigenthümliche Linien geben, und als Aufgabe der Spectralanalyse angiebt: „Wenn diese Ansichten sich als richtig herausstellen und sich auf andere bestimmte Linien anwendbar zeigen sollten, so würde ein Blick auf das prismatische Spectrum genügend sein, darzuthun, dass Substanzen vorhanden sind, welche sonst nur durch eine mühsame chemische Analyse nachzuweisen wären."

1834 bemerkt Talbot: „Lithion und Strontian sind zwei Körper, welche sich durch die schöne rothe Farbe, die sie der Flamme ertheilen, auszeichnen. Mit den nackten Augen lässt sich dies Lithionroth nur sehr schwierig vom Strontianroth unterscheiden; aber das Prisma zeigt zwischen beiden den markirtesten Unterschied, den man sich denken kann. Die Strontiumflamme enthält eine grosse Anzahl rother Strahlen, welche durch dunkle Stellen scharf von einander getrennt sind, ausserdem noch eine orange und eine sehr bestimmte blaue Linie. Lithion giebt nur eine einzige rothe Linie. Ich zögere daher nicht, zu sagen, dass man mit der optischen Analyse die geringsten Mengen dieser zwei Substanzen mit derselben Gewissheit, wenn nicht mit grösserer, unterscheiden kann, als mit irgend einer anderen bekannten Methode."

Weitere Versuche über die Spectren der Erdalkalimetalle wurden 1845 von W. A. Miller angestellt; er legte seiner Abhandlung Zeichnungen dieser Spectren bei; aber da er bei seinen Versuchen eine leuchtende Flamme benutzte, sind seine Abbildungen sehr wenig charakteristisch.

Der Erste, welcher durch genaue Versuche feststellte, dass die so häufig auftretende gelbe Linie, welche mit der D-Linie im Sonnenspectrum coincidirt, eine Natriumlinie ist, war Swan 1845; er zeigte, dass die Menge von Kochsalz, welche zur Erzeugung derselben erforderlich ist, ausserordentlich gering ist, und dass Natriumverbindungen sehr allgemein verbreitet sind.

Ueber die Spectren von Metallen, welche nicht in der Gasflamme flüchtig sind, hatte schon 1835 Wheatstone Versuche angestellt; er liess den elektrischen Funken zwischen Polen der verschiedenen Metalle überspringen und fand, dass ein jedes Metall ein ihm eigenthümliches Spectrum giebt. Er sagt darüber: „Diese Unterschiede sind so auffällig, dass man leicht ein Metall von einem anderen durch das Aussehen des Funkens unterscheiden kann, und wir haben so eine Methode, durch welche wir metallische Körper leichter erkennen können, als durch die chemische Untersuchung, und welche wohl einmal später eine zweckdienliche Anwendung finden wird."

Die Spectren des elektrischen Funkens wurden weiter 1855 von

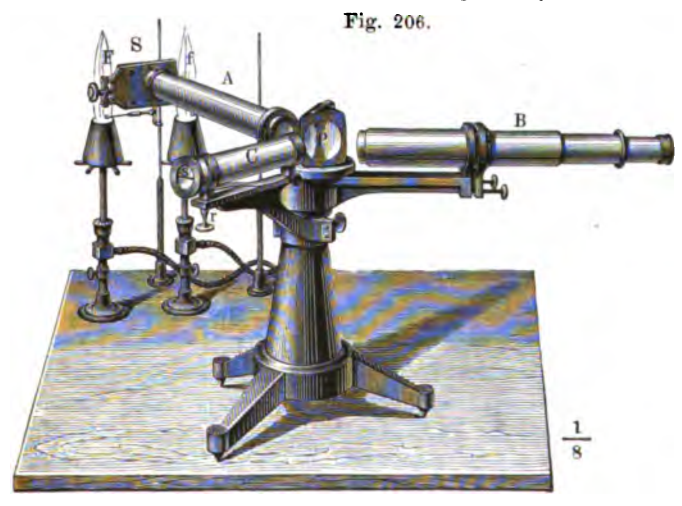
Ångström sehr sorgfältig untersucht, der die wichtige Thatsache auffand, dass sie aus zwei über einander liegenden Spectren bestehen, von denen das eine von verflüchtigtem Metall, das andere von der Luft oder dem Gas, durch welches der Funken schlägt, erzeugt wird.

Alle diese Arbeiten waren den Chemikern kaum bekannt, und ihre Ergebnisse fanden in der analytischen Chemie keine Anwendung. Erst durch die classischen Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff[1]) wurde das Spectroskop zu einem der wichtigsten chemischen Instrumente, und diese Forscher sind die eigentlichen Entdecker der spectralanalytischen Methode, weil sie dieselbe mit der erforderlichen wissenschaftlichen Schärfe ausgearbeitet haben und ihr dadurch die sichere Grundlage gaben, auf der sie nun ruht. Ihre mühsame Arbeit wurde aber auch bald glänzend belohnt durch die Entdeckung zweier neuer Metalle, des Cäsiums und Rubidiums, sowie durch die Auffindung der Thatsache, dass verschiedene unserer irdischen Elemente auch in der Sonne enthalten sind[2]).

Unter den vielen Forschern, welche auf diesem Gebiete weiter gearbeitet haben, sind zu nennen: Lockyer, Huggins, Secchi, Ångström, Thalén und Lecoq de Boisbaudran, Kayser, H. Krüss, Crookes, Schuster.

(591) Der Spectralapparat, welcher bei chemischen Untersuchungen gewöhnlich benutzt wird, ist in Fig. 206 dargestellt; derselbe besteht

Fig. 206.



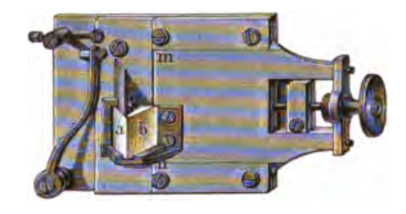
aus dem Flintglasprisma P, das auf der ebenen Platte eines schweren, eisernen Standes befestigt ist.

[1]) Pogg. Ann. 110, 161. — [2]) Monatsber. Berl. Akad., 27. October 1859, Pogg. Ann. 118, 94, und Abhandl. Berl. Akad. 1861 u. 1863.



Die Röhre (A) mit der Spaltöffnung, welche in grösserem Maassstabe in Fig. 207 (mn) dargestellt ist, und durch welche das Licht der gefärbten Flammen (F und f) auf das Prisma fällt, enthält eine Linse, die dazu dient, den Strahlen eine parallele Richtung zu ertheilen. Die gebrochenen Strahlen fallen in das Fernrohr (B) und werden da vergrössert, und zwar treten die Strahlen der beiden Flammen zugleich ein, von der einen durch die oben unbedeckte Hälfte des Spaltes, und der anderen durch Zurückspiegelung von den Seiten eines kleinen Prismas (ab, Fig. 207) durch die untere Hälfte. Hierdurch werden zwei Spectren zu gleicher Zeit sichtbar, deren verschiedene Linien dann mit einander verglichen werden können.

Fig. 207.



In der Röhre C befindet sich eine Millimeterscala, welche mit einer kleinen leuchtenden Gasflamme erhellt werden kann und deren Bild durch das Prisma (P) in das Fernrohr reflectirt wird; diese Scala dient dazu, die Lage der Linien zu messen.

Ein Spectroskop mit vier Prismen, welches Kirchhoff für seine physikalischen Untersuchungen und die Ermittelung der chemischen Zusammensetzung der Sonnenatmosphäre benutzt hat, ist in Fig. 208 dargestellt. Da in demselben die Lichtstrahlen viermal gebrochen werden, so ist die Ablenkung der Strahlen natürlich viel grösser und das Spectrum viel länger; da aber beim Durchgange des Lichtes durch ein jedes der Prismen das Licht abgeschwächt wird, so lässt sich ein solches Spectroskop nur bei sehr starken Lichtquellen anwenden.

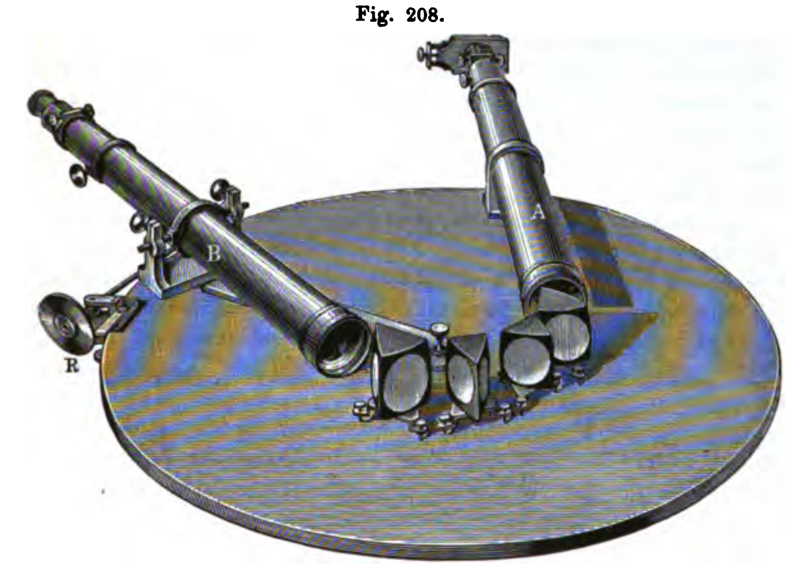
Um den oben beschriebenen kleineren Spectralapparat zu benutzen, verfährt man nach Bunsen und Kirchhoff auf folgende Weise:

Das Fernrohr (B) wird ausserhalb des Apparates so weit ausgezogen, dass man damit einen sehr weit entfernten Gegenstand deutlich sieht, und dann in den Ring, der dazu bestimmt ist, es zu tragen, eingeschraubt. Darauf wird das Rohr (A) an seinen Ort gebracht, die Axe von B mit der Axe von A ungefähr gleich gerichtet, der Spalt so weit ausgezogen, dass er dem durch das Fernrohr Blickenden deutlich erscheint, und dieses durch die Schrauben, von denen die eine eine Druckschraube, die andere eine Zugschraube ist, gegen seinen Träger so festgestellt, dass die Mitte des Spaltes ungefähr in der Mitte des Gesichtsfeldes sich zeigt. Nun wird das Prisma eingesetzt, und, wenn es seine auf dem Messingtischchen bezeichnete Stellung erhalten, bei welcher seine brechende Kante sich in dem durch zwei kleine Leisten gebildeten Winkel befindet, durch eine Feder angeschraubt, um ihm eine feste Lage zu sichern. Richtet man nun die Axe des Rohrs (A) nach einer hellen Fläche, z. B. nach einer Kerzenflamme, so sieht man das Spectrum derselben in der unteren Hälfte des Fernrohrs (B), wenn

man dieses um einen geeigneten Winkel um die Axe des Fusses gedreht hat, und lässt man auf die Scala, die in ihm befestigt ist, Licht fallen, so erblickt man in dem Fernrohre (*B*) das Spiegelbild dieser Scala, das von der vorderen Fläche des Prismas herrührt. Dieses Spiegelbild bringt man zur vollkommenen Deutlichkeit, indem man die Scala in der Richtung des Rohres (*C*) ein- und ausschiebt; durch Drehung um die Axe dieses Rohres macht man die Linie, in der die einen Enden der Theilstriche liegen, parallel mit der Grenzlinie des Spectrums, und durch die Schraube (*r*) bringt man beide Linien zum Zusammenfallen.

Um die beiden Lichtquellen, *F* und *f*, richtig einzustellen, kann man zwei Methoden benutzen. Die eine beruht auf der Existenz der

Fig. 208.



hellen Linien, die in dem Spectrum des inneren Kegels der nicht leuchtenden Gasflamme vorkommen, und die von Swan sorgfältig untersucht sind. Schiebt man die Lampe *F* bei dem Spalt vorbei, so findet man leicht eine Stellung, bei der diese Linien sichtbar sind; aus dieser Stellung verschiebt man die Lampe langsam nach links so weit, bis diese Linien ganz oder fast ganz verschwunden sind; dann befindet sich der rechte Saum vor dem Spalt, und in diesen ist die Perle des zu untersuchenden Salzes zu bringen. Auf entsprechende Weise ist die Lichtquelle *f* einzustellen.

Die zweite Methode ist diese: Man stellt das Fernrohr (*B*) so, dass der hellste Theil des Spectrums einer Kerzenflamme sich ungefähr in der Mitte seines Gesichtsfeldes befindet, bringt dann die Kerzenflamme vor dem Ocular in der Richtung seiner Axe an und sucht vor dem Spalt diejenige Lage für das Auge, bei welcher die obere Hälfte des

Spaltes am lebhaftesten glänzt; die Lampe *F* stellt man dann so, dass der Spalt hinter dem Theile des Raumes ihrer Flamme erscheint, von welchem nach Einbringung der Perle das meiste Licht ausgeht. Aehnlich findet man den Ort der Lampe *f*, indem man durch das kleine Prisma nach der unteren Hälfte des Spaltes visirt. Die Schraube (*r*, Fig. 206) dient dazu, dem Spalt diejenige Breite zu geben, die der Stärke der Lichtquelle und der Reinheit des Spectrums, die man beabsichtigt, angemessen ist.

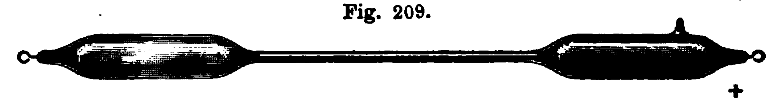
Fremdes Licht wird vom Fernrohr abgehalten durch ein schwarzes Tuch, das mit einer kreisförmigen Oeffnung über das Rohr *C* gesteckt und über das Prisma *P* und die Röhren *A* und *B* gehängt wird.

Die Beleuchtung der Scala wird am zweckmässigsten durch eine leuchtende Flamme bewirkt, die vor dieselbe gesetzt und deren Licht nöthigenfalls gedämpft wird durch ein Stückchen Seidenpapier, das unmittelbar vor der Scala angebracht ist. Mit Leichtigkeit kann man dabei durch Verschieben der Flamme diejenige Helligkeit der Scala erhalten, die für die Lichtstärke des zu beobachtenden Spectrums geeignet ist.

Zu genauen spectralanalytischen Messungen bedient man sich des Spectrometers, von welchen Apparaten besonders der von Lang angegebene, von Schmidt und Haensch in Berlin construirte, vielfach Anwendung findet. H. Krüss[1]) hat einen Universalspectralapparat beschrieben, welcher von A. Krüss in Hamburg construirt wird. Derselbe dient zu allen spectroskopisch-chemischen Untersuchungen und kann, wie das Spectrometer, auch zu Messungen benutzt werden. Für die Untersuchung der Sonne und Fixsterne bedient man sich besonderer Spectroskope. Zur Beobachtung der Protuberanzen, welche ehemals nur bei totalen Sonnenfinsternissen ausführbar war, bedient man sich stark dispergirender Spectroskope, welche mit einem Fernrohr in Verbindung stehen; der weit geöffnete Spalt des ersteren wird tangential zum Sonnenrande gestellt.

(592) Um das Spectrum eines Körpers beobachten zu können, muss er als glühendes Gas vorhanden sein. Je nach der Natur der

Fig. 209.



Substanz wendet man verschiedene Methoden an, um sie in diesen Zustand zu bringen.

Ist der Körper bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, so lässt man elektrische Funken durchschlagen, welche je nach der Natur des Gases eine eigenthümliche Farbe annehmen, dessen Spectrum charakteristisch für jedes Gas ist. Am besten benutzt man bei solchen Ver-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2739.



suchen die Geissler'schen (Plücker'schen) Röhren (Fig. 209), welche die Gase in höchst verdünntem Zustande enthalten, da bei dem geringen Widerstande, den die elektrische Entladung hier findet, sie eine lange Gasschichte leicht durchströmt, welche zum Selbstleuchten erhitzt wird und ein glänzendes Licht ausstrahlt.

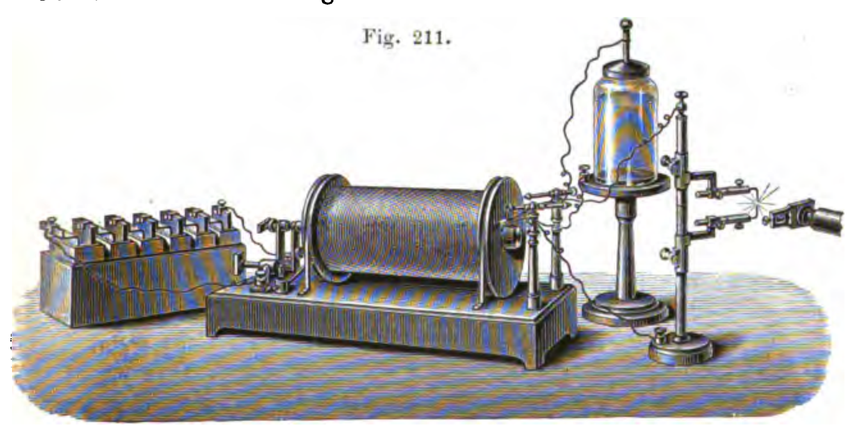
Leicht flüchtige Flüssigkeiten kann man in ähnlicher Weise untersuchen. Schwerer flüchtige Körper, wie Salze der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, bringt man an dem Oehr eines Platindrahtes (Fig. 210) in die nicht leuchtende Gasflamme, welcher die Salze beim Verdampfen eine charakteristische Färbung ertheilen. Substanzen, welche bei der Temperatur der Gasflamme nicht flüchtig sind, wie die meisten Metalle, werden durch den elektrischen Funken oder Flammenbogen verflüchtigt. Der dazu benutzte Apparat ist in Fig. 211 dargestellt.

Fig. 210.



Wenn wir nun die auf diese verschiedenen Weisen erhaltenen Spectren der Elemente mit einander vergleichen, so finden wir, dass ein jedes ein ihm eigenthümliches, aus einer kleineren oder grösseren Anzahl von hellen Linien bestehendes

Fig. 211.



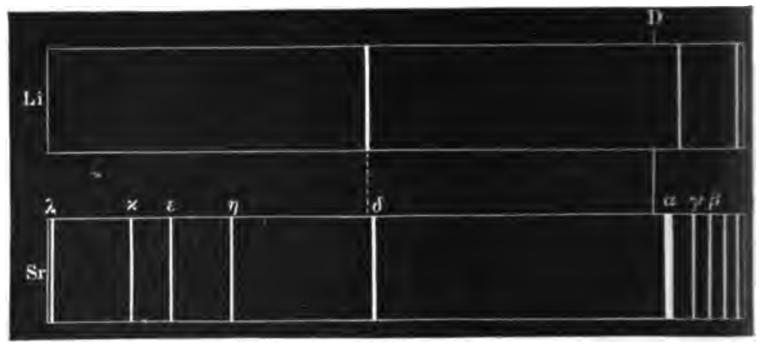
Spectrum giebt, deren Stellung sich bei einer Temperaturerhöhung nicht ändert.

Die Anzahl dieser Linien, ihre relative Lichtstärke und allgemeine Erscheinung ist indessen nicht constant, sondern hängt ab von der

Temperatur des glühenden Gases, von dem Drucke, unter dem es sich befindet, und von der Dicke der Gasschichte. So giebt die rothe Lithiumflamme, im Bunsen'schen Brenner erzeugt, ein Spectrum, welches eine sehr glänzende, rothe Linie (Li α) und eine schwache orange Linie (Li β) enthält; verflüchtigt man aber eine Lithiumverbindung bei der hohen Temperatur des Knallgasgebläses oder des elektrischen Flammenbogens, so erscheint noch eine blaue Linie (Li γ). Dieselbe Erscheinung zeigt Strontium; bei sehr hoher Temperatur treten in seinem Spectrum vier neue Linien (λ, $\varkappa$, ε, η) auf (Fig. 212). Wasserstoff giebt, wenn er durch den gewöhnlichen elektrischen Funken oder durch Entladung in einer Geissler'schen Röhre erhitzt wird, ein aus vier hellen Linien bestehendes Spectrum:

		Wellenlänge
H α	coincidirt mit Fraunhofer's Linie C im Roth	6562
H β	„ „ „ „ F im Blaugrün .	4861
H γ	„ „ „ „ G im Indigo . . .	4340
H δ	„ „ „ „ h im Violett. . .	4101

Fig. 212.



Die Linien H α, H β und H γ bleiben bis zu einer gewissen Verdünnung des Gases hell und glänzend; bei weiterer Verdünnung aber verschwindet α allmälig und β wird schwächer, bleibt aber scharf begrenzt. Wenn man aber andererseits die Intensität des Funkens verstärkt, so breiten sich α und γ aus, und schaltet man eine Leydener Flasche in den Strom ein, und erhöht den Druck auf 360 mm, so fliessen die Linien zu einem ununterbrochenen Spectrum zusammen.

Glühende Gase können folglich auch unter gewissen Umständen continuirliche Spectren geben. Wie Kirchhoff gezeigt hat, müssen, wenn die Dichte oder die Temperatur eines glühenden Gases erhöht wird und der Glanz seines Spectrums dadurch zunimmt, die dunkelen Stellen schneller an Helligkeit zunehmen, als die hellen Streifen. Es kann daher nicht überraschen, dass ein aus nur hellen Linien bestehendes Spectrum sich bei gesteigerter Temperatur in ein solches verwandelt, das ununterbrochen ist und dessen verschiedene Farben denselben Glanz zeigen.

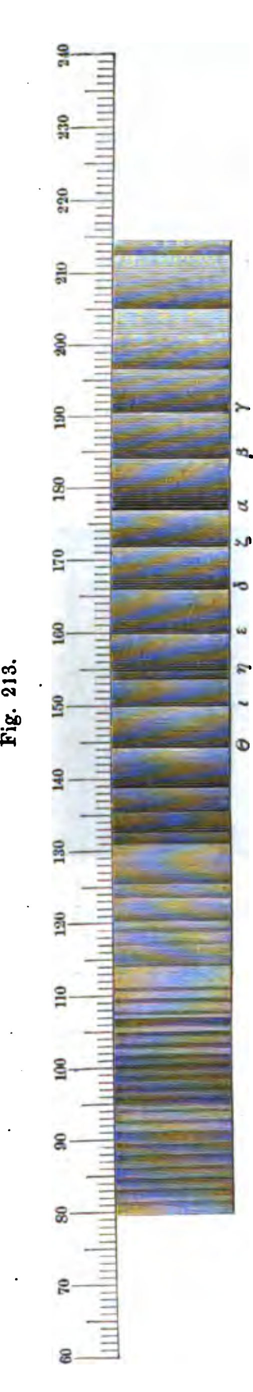


Fig. 213.

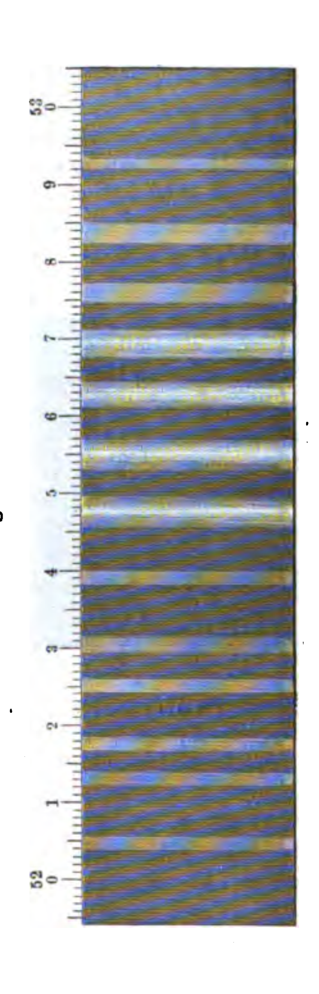
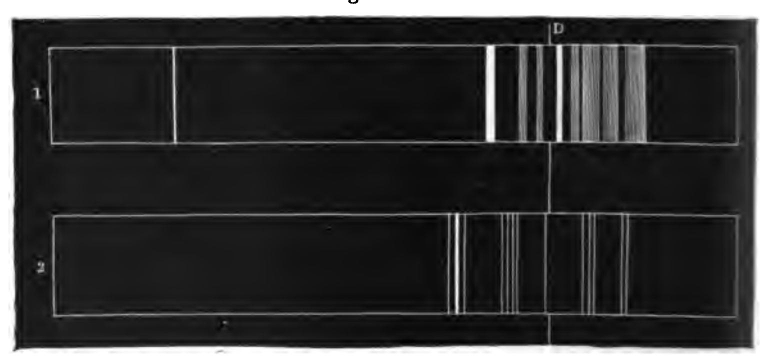


Fig. 214.

(593) Die Spectren der Nichtmetalle unterscheiden sich in gewissen Beziehungen von denen der Metalle und des Wasserstoffs, welches Element sich durch seine chemischen Eigenschaften eng an die Metalle anschliesst. Die letzteren geben ein aus scharf begrenzten Linien bestehendes Spectrum, welches sich innerhalb weiter Grenzen von Temperatur u. s. w. nicht ändert, während die Nichtmetalle bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ein aus breiten, cannelirten Streifen oder Bändern bestehendes Spectrum geben. Fig. 213 (a. v. S.) stellt das cannelirte Spectrum des Stickstoffs und Fig. 214 einen Theil des Sauerstoffspectrums dar, welche bei höherer Temperatur in Linienspectren übergehen. Erhitzt man Schwefeldampf, so giebt derselbe, sowie er selbstleuchtend wird, ein ununterbrochenes Spectrum aus, welches nach und nach in das cannelirte Streifenspectrum übergeht, und dieses verwandelt sich dann bei weiterer Temperaturerhöhung in das aus scharf begrenzten, feinen Linien bestehende Spectrum.

Fig. 215.



Eine dritte Art von Spectren liefern die chemischen Verbindungen, welche sich in der nicht leuchtenden Gasflamme ohne Zersetzung verflüchtigen. Dieselben geben ein aus mehr oder weniger breiten Bändern oder Streifen bestehendes Spectrum. Bringt man eine Perle von Calciumchlorid in die Flamme, so färbt sich letztere roth und ihr Spectrum besteht aus verschiedenen Streifen, wie sie Fig. 215, 1 zeigt. Erhitzt man aber das Salz durch den elektrischen Funken, so wird es zersetzt und das Funkenspectrum zeigt feine, helle Linien, Fig. 215, 2. welche charakteristisch für glühenden Calciumdampf sind.

(594) Die Spectralanalyse wird im Laboratorium hauptsächlich benutzt, um die Gegenwart der Metalle der Alkalien oder Erdalkalien, sowie die von Thallium, Gallium und Indium nachzuweisen, da die meisten Verbindungen dieser Elemente sich in der Flamme verflüchtigen. Diese Spectren sind in Tafel I dargestellt. Mit welcher Leichtigkeit man die geringsten Spuren derselben nachweisen kann, beweist nach-

stehender Auszug aus Bunsen's und Kirchhoff's erster Abhandlung:

„Folgender Versuch zeigt, dass der Chemiker keine einzige Reaction aufzuweisen hat, welche sich auch nur im Entferntesten mit dieser spectralanalytischen Bestimmung des Natriums an Empfindlichkeit vergleichen liesse. Wir verpufften in einer vom Standorte unseres Apparates möglichst entlegenen Ecke des Beobachtungszimmers, welches ungefähr 60 cbm Luft fasst, 3 mg chlorsaures Natron mit Milchzucker, während die nicht leuchtende Lampe vor dem Spalt beobachtet wurde. Schon nach wenigen Minuten gab die allmälig sich fahlgelblich färbende Flamme eine starke Natriumlinie, welche erst nach 10 Minuten wieder vollständig verschwunden war. Aus dem Gewichte des verpufften Natriumsalzes und der im Zimmer enthaltenen Luft lässt sich leicht berechnen, dass in einem Gewichtstheile der letzteren nicht einmal $^1/_{20000000}$ Gewichtstheil Natronrauch suspendirt sein konnte. Da sich die Reaction in der Zeit einer Secunde mit aller Bequemlichkeit beobachten lässt, in dieser Zeit aber nach dem Zufluss und der Zusammensetzung der Flammengase nur ungefähr 50 ccm oder 0,0647 g Luft, welche weniger als $^1/_{20000000}$ des Natronsalzes enthalten, in der Flamme zum Glühen gelangen, so ergiebt sich, dass das Auge noch weniger als $^1/_{3000000}$ mg des Natronsalzes mit der grössten Deutlichkeit zu erkennen vermag. Bei einer solchen Empfindlichkeit der Reaction wird es begreiflich, dass nur selten in glühender atmosphärischer Luft eine deutliche Natriumreaction fehlt. Die Erde ist auf mehr als zwei Drittel ihrer Oberfläche mit einer Kochsalzlösung bedeckt, welche von den zu Schaumfällen sich überstürzenden Meereswogen unaufhörlich in Wasserstaub verwandelt wird. Die Meerwassertröpfchen, welche auf diese Art in die Atmosphäre gelangen, verdunsten und hinterlassen kochsalzhaltige Sonnenstäubchen, die zwar einen der Grösse nach wechselnden, aber, wie es scheint, nur selten fehlenden Gemengtheil der Atmosphäre ausmachen, und die vielleicht dazu bestimmt sind, den kleinen Organismen die Salze zuzuführen, welche die grösseren Pflanzen und Thiere dem Boden entnehmen. Dieser durch Spectralanalyse leicht erweisliche Kochsalzgehalt der Luft verdient noch in einer anderen Hinsicht Beachtung. Wenn es nämlich, wie man jetzt wohl kaum mehr bezweifeln kann, katalytische Einflüsse sind, welche die miasmatische Verbreitung der Krankheiten vermitteln, so möchte eine antiseptisch wirkende Substanz, wie das Kochsalz, selbst in verschwindend kleiner Menge wohl kaum ohne wesentlichen Einfluss auf solche Vorgänge in der Luft sein können. Aus täglichen, längere Zeit fortgesetzten Spectralbeobachtungen wird sich leicht erkennen lassen, ob die Intensitätsänderungen der durch die atmosphärischen Natriumverbindungen erzeugten Spectrallinie Na α mit dem Erscheinen und mit der Verbreitungsrichtung endemischer Krankheiten in irgend einem Zusammenhange steht."

„In der unerhörten Empfindlichkeit dieser Natriumreaction ist zugleich der Grund zu suchen, dass alle der Luft ausgesetzten Gegenstände nach einiger Zeit beim Erhitzen in der Flamme die Natriumlinie zeigen, und dass es nur bei wenigen Verbindungen gelingt, selbst wenn man sie zehn- und mehrmal aus Wasser, das nur mit Platingefässen in Berührung kam, umkrystallisirt, die letzte Spur der Linie Na α zu beseitigen. Ein haarförmiger Platindraht, den man durch Ausglühen von jeder Spur Natron befreit hat, zeigt die Reaction auf das Deutlichste wieder, wenn man ihn einige Stunden der Luft ausgesetzt hat. Nicht minder zeigt sie der Staub, welcher sich in Zimmern aus der Luft absetzt, so dass z. B. das Abklopfen eines bestäubten Buches schon genügt, um in einer Entfernung von wenigen Schritten das heftigste Aufblitzen der Natriumlinie zu bewirken."

(595) In ähnlicher Weise gelang es Bunsen, nachzuweisen, dass Lithium, das bis dahin nur in wenigen, seltenen Mineralien aufgefunden worden war, in der Natur sehr verbreitet ist. Ueber den Nachweis dieses Metalles sagt er:

„Lithionhaltige Fossilien, wie Triphylin, Triphan, Petalit, Lepidolith, brauchen nur in die Flamme gehalten zu werden, um ohne Weiteres die Linie Li α im intensivsten Glanze zu geben. Auf diese Weise lässt sich das Lithion in manchen Feldspathen, z. B. im Orthoklas von Baveno, unmittelbar nachweisen. Die Linie zeigt sich dann nur einige Augenblicke lang gleich nach dem Einbringen der Probe in die Flamme. So zeigten sich als lithionhaltig die Glimmer von Altenberg und Penig, als frei von Lithium dagegen Glimmer von Miask, Aschaffenburg, Modum, Bengalen, Pennsylvanien u. s. w. Wo in natürlich vorkommenden Silicaten nur ein verschwindend kleiner Lithiongehalt auftritt, entzieht sich derselbe der unmittelbaren Beobachtung. Die Prüfung geschieht dann in solchen Fällen am besten auf folgende Weise: Man diegerirt und verdampft eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Flusssäure oder Fluorammonium, dampft etwas Schwefelsäure über dem Rückstande ab und zieht die trockene Masse mit absolutem Alkohol aus. Die zur Trockenheit abgedampfte alkoholische Lösung wird dann noch einmal mit Alkohol extrahirt und die so erhaltene Flüssigkeit auf einer möglichst flachen Glasschale verdunstet. Der Anflug, welcher dabei zurückbleibt, lässt sich leicht mittelst eines Radirmessers zusammenschaben und am Platindrähtchen in die Flamme bringen. $^1/_{10}$ mg davon reicht gewöhnlich für den Versuch vollkommen aus. Andere Verbindungen, als kieselsaure, in denen man noch die letzten Spuren Lithion entdecken will, werden nur durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder auf irgend einem anderen Wege in schwefelsaure Salze verwandelt und dann ebenso behandelt."

„Mit Hülfe dieses Verfahrens lässt sich leicht die unerwartete Thatsache ausser Zweifel setzen, dass das Lithion zu den am allgemein-

sten in der Natur verbreiteten Stoffen gehört. Dasselbe liess sich mit der grössten Leichtigkeit schon in 10 ccm Meerwasser nachweisen, welches unter 39° 14′ westl. Länge und 41° 41′ nördl. Breite im Atlantischen Ocean geschöpft war. Asche von Fucoideen (Kelp), welche vom Golfstrome an die schottischen Küsten getrieben worden, enthielt erhebliche Spuren davon. Sämmtliche Orthoklase und Quarze aus dem Granit des Odenwaldes, die wir geprüft haben, zeigten sich lithionhaltig. Ein sehr reines Trinkwasser aus einer Quelle am granitischen westlichen Abhange des Neckarthales in Schlierbach bei Heidelberg enthielt Lithion, während die im bunten Sandstein entspringende Quelle, welche die Wasserleitung des hiesigen chemischen Laboratoriums speist, frei davon war. Mineralwässer, bei welchen Lithium kaum noch in 1 Liter nach dem gewöhnlichen analytischen Verfahren nachgewiesen werden kann, zeigen die Liα-Linie oft schon, wenn man nur einen Tropfen davon an einem Platindraht in die Flamme bringt [1]). Alle von uns untersuchten Odenwälder Aschen aus Hölzern, welche auf Granitboden wachsen, sowie russische und andere käufliche Potaschen enthalten Lithion. Selbst in der Asche des Tabaks, der Weinblätter, des Rebholzes und der Weinbeeren [2]), sowie in der Asche der Feldfrüchte, welche in der Rheinebene bei Waghäusel, Deidesheim und Heidelberg auf nicht granitischem Boden gezogen werden, fehlt das Lithion ebenso wenig, als in der Milch der Thiere, welche mit jenen Feldfrüchten genährt werden [3])."

(596) Bringt man ein Gemisch von Salzen der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle in die nicht leuchtende Gasflamme, so lassen sich die verschiedenen Elemente neben oder nach einander erkennen, wie folgender von Bunsen angestellter Versuch zeigt:

„Ein Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorlithium, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum, welches von jedem dieser sechs Stoffe höchstens $^1/_{10}$ mg enthielt, wurde in die Flamme gebracht und beobachtet. Zuerst erschien die intensiv gelbe Natriumlinie Na α auf dem Untergrunde eines schwach continuirlichen Spectrums. In dem Maasse, als dieses zu erblassen begann, entwickelte sich die scharf begrenzte, intensiv rothe Linie des Lithiums Li α und jenseits

---

[1]) Wenn es sich darum handelt, eine Flüssigkeit in die Flamme zu bringen, so biegt man aus dem einen Ende eines pferdehaardicken Platindrahtes einen kleinen Ring und schlägt denselben platt. Lässt man in das so gebildete Oehr einen Flüssigkeitstropfen fallen, so bleibt eine für den Verbrauch hinreichende Menge darin hängen.

[2]) In den bei der fabrikmässigen Weinsäuregewinnung fallenden Mutterlaugen concentrirt sich das Lithion so sehr, dass man aus denselben erhebliche Mengen darstellen kann.

[3]) Hr. Dr. Folwarczny hat sogar in der Asche des menschlichen Blutes und Muskelfleisches durch die Linie Li α leicht Lithiumverbindungen nachweisen können.

derselben, noch weiter von der Natriumlinie entfernt, die mattere Kaliumlinie Kα, indess die Baryumlinien Baα und Baβ in ihrer charakteristischen Lage und eigenthümlichen Schattirung auf das deutlichste hervortraten. Indem sich darauf die Verbindungen des Kaliums, Lithiums und Baryums nach und nach verflüchtigten, erblassten oder verschwanden ihre Linien wieder allmälig der Reihe nach, bis sich nach einigen Minuten aus den immer weniger überlagerten Linien des Calciums und Strontiums, wie aus einem Nebelbilde, die Linien Caα, Caβ und Srα, Srβ, Srγ und Srδ mit aller Schärfe in ihrer charakteristischen Form, Schattirung und Lage hervorhoben, um dann erst nach sehr langer Zeit wieder zu erblassen und gänzlich zu verschwinden."

„Die Abwesenheit irgend eines oder mehrerer dieser Gemengtheile giebt sich bei diesen Beobachtungen augenblicklich durch die Abwesenheit der ihnen zugehörigen Linien zu erkennen."

(597) „Für denjenigen, welcher die einzelnen Spectren aus wiederholter Anschauung kennt, bedarf es einer genauen Messung der einzelnen Linien nicht; ihre Farbe, ihre gegenseitige Lage, ihre eigenthümliche Gestalt und Abschattirung, die Abstufung ihres Glanzes sind Kennzeichen, welche selbst für den Ungeübten zur sicheren Orientirung vollkommen hinreichen. Diese Kennzeichen sind den Unterscheidungsmerkmalen zu vergleichen, welche wir bei den als Reactionsmittel benutzten, ihrem äusseren Ansehen nach höchst verschiedenartigen Niederschlägen antreffen. Wie es als Charakter einer Fällung gilt, dass sie gelatinös, pulverförmig, käsig, körnig oder krystallinisch ist, so zeigen auch die Spectrallinien ihr eigenthümliches Verhalten, indem die einen an ihren Rändern scharf begrenzt, die anderen entweder nur nach einer oder nach beiden Seiten entweder gleichartig oder ungleichartig verwaschen, oder indem die einen breiter, die anderen schmäler erscheinen. Und wie wir nur diejenigen Niederschläge, welche bei möglichst grosser Verdünnung der zu fällenden Substanz noch zum Vorschein kommen, als Erkennungsmittel benutzen, so verwendet man in der Spectralanalyse zu diesem Zwecke nur diejenigen Linien, welche zu ihrer Erzeugung die geringste Menge Substanz und eine nicht allzu hohe Temperatur erfordern. In Beziehung auf solche Kennzeichen stehen sich daher beide Methoden ziemlich gleich. Dagegen gewährt die Spectralanalyse hinsichtlich der als Reactionsmittel benutzten Farbenerscheinungen eine Eigenthümlichkeit, die ihr unbedingt einen Vorzug vor jeder anderen analytischen Methode sichern muss. Unter den Niederschlägen, welche zur Erkennung von Stoffen bestimmt sind, erscheinen die meisten weiss und nur einige gefärbt. Dabei ist die Färbung der letzteren nur wenig constant und variirt in den verschiedensten Abstufungen je nach der dichteren oder mehr zertheilten Form der Fällung. Oft reicht schon die kleinste Beimengung eines fremden

Stoffes hin, eine charakteristische Färbung bis zur Unkenntlichkeit zu verwischen. Feinere Farbenunterschiede der Niederschläge kommen daher als chemische Kennzeichen gar nicht mehr in Frage. Bei der Spectralanalyse dagegen erscheinen die farbigen Streifen unberührt von solchen fremden Einflüssen und unberührt durch die Dazwischenkunft anderer Stoffe. Die Stellen, welche sie im Spectrum einnehmen, bedingen eine chemische Eigenschaft, die so unwandelbarer und fundamentaler Natur ist, wie das Atomgewicht der Stoffe, und lassen sich daher mit fast astronomischer Genauigkeit bestimmen. Was aber der spectralanalytischen Methode eine ganz besondere Bedeutung verleiht, ist der Umstand, dass sie die Schranken, bis zu welchen bisher die chemischen Kennzeichen der Materie reichten, fast ins Unbegrenzte hinausrückt. Sie verspricht uns über die Verbreitung und Anordnung der Stoffe in den geologischen Formationen die werthvollsten Aufschlüsse. Schon die wenigen Versuche, welche diese Abhandlung enthält, führen zu dem unerwarteten Aufschlusse, dass nicht nur Kalium und Natrium, sondern auch Lithium und Strontium zu den zwar nur in geringer Menge, aber allgemein verbreiteten Stoffen unseres Erdkörpers gezählt werden müssen."

(598) „Für die Entdeckung bisher noch nicht aufgefundener Elemente dürfte die Spectralanalyse eine nicht minder wichtige Bedeutung gewinnen. Denn wenn es Stoffe giebt, die so sparsam in der Natur verbreitet sind, dass uns die bisherigen Mittel der Analyse bei ihrer Erkennung und Abscheidung im Stiche lassen, so wird man hoffen dürfen, viele solcher Stoffe durch die einfache Betrachtung ihrer Flammenspectren noch in Mengen zu erkennen und zu bestimmen, die sich auf gewöhnlichem Wege jeder chemischen Wahrnehmung entziehen. Dass es wirklich solche bisher unbekannte Elemente giebt, davon haben wir uns bereits zu überzeugen Gelegenheit gehabt. Wir glauben, auf unzweifelhafte Resultate der spectralanalytischen Methode gestützt, mit völliger Sicherheit schon jetzt die Behauptung aufstellen zu können, dass es neben dem Kalium, Natrium und Lithium noch ein viertes der Alkaliengruppe angehöriges Metall giebt, welches ein ebenso charakteristisches und einfaches Spectrum giebt, wie das Lithium — ein Metall, das mit unserem Spectralapparate nur zwei Linien zeigt, eine schwache blaue, die mit der Strontiumlinie Sr δ beinahe zusammenfällt, und eine andere blaue, die nur um weniges weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hinliegt und an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der Lithiumlinie wetteifert."

Dieser Entdeckung eines neuen Metalles, welches Cäsium (*caesius*, himmelblau) genannt wurde, da sein Spectrum zwei blaue Linien zeigt, folgte bald die eines zweiten, dessen Spectrum zwei violette und zwei tiefrothe Linien enthält, weshalb es den Namen Rubidium (*rubidus*, dunkelroth) erhielt. Beide Metalle wurden in demselben Mineralwasser

aufgefunden [1]), welches aber nur so geringe Mengen enthält, dass 40000 kg verarbeitet werden mussten, um 16,5 g der gemischten Chloride zu erhalten.

Nach der Entdeckung dieser zwei Metalle ist denselben überall nachgespürt worden und es hat sich gezeigt, dass sie, namentlich das Rubidium, eine ziemliche Verbreitung haben. So enthält das Mineralwasser von Bourbonne-les-Bains im Liter 0,033 g Cäsiumchlorid und 0,010 g Rubidiumchlorid, und sie sind auch in vielen anderen Mineralwässern aufgefunden worden.

Rubidium kommt auch im Pflanzenreiche vor und ist im Tabak, Thee, in Runkelrüben u. s. w. aufgefunden worden, während Cäsium bis jetzt nur neben Rubidium im Mineralreiche nachgewiesen wurde und zwar fast immer mit Lithium zusammen, wie im Petalit und Lepidolith.

Rubidium und Cäsium haben in ihren chemischen Reactionen die auffallendste Aehnlichkeit mit Kalium, und wären vielleicht ohne Anwendung der Spectralanalyse nie entdeckt worden. In der That hatten sie die Chemiker schon unter den Händen, ohne sie zu erkennen. Auf der Insel Elba kommt ein seltenes Mineral vor, welches Pollux genannt wird; dasselbe wurde 1846 von Plattner sorgfältig analysirt, welcher bei der Berechnung seiner Resultate einen beträchtlichen Verlust fand, welchen er sich nicht erklären konnte. Die Spectralanalyse gab darüber Aufklärung; das Mineral enthält nämlich 32 Proc. Cäsium, das Plattner für Kalium hielt und als solches berechnete.

Bald nach der Entdeckung der neuen Alkalimetalle entdeckte Crookes in London ein drittes, neues Element in dem selenhaltigen Schlamme der Schwefelsäurefabrik von Tilkerode am Harz und nannte es Thallium (*thallus*, ein grüner Zweig), da es die Flamme glänzend grün färbt und ein Spectrum giebt, welches aus einer glänzend grünen Linie besteht.

Dieses Metall ist namentlich in Schwefelkiesen enthalten und weit verbreitet. Seine chemischen Eigenschaften sind sehr merkwürdig; in einigen steht es den Alkalimetallen sehr nahe und in anderen schliesst es sich enge an das Blei an, weshalb Dumas es nicht unpassend als das Schnabelthier der Metalle bezeichnete.

Ein viertes neues Metall wurde 1864 von Reich und Richter in Freiberg entdeckt; sie nannten es Indium, da es die Flamme schön blau färbt und sein Spectrum aus zwei dunkelblauen Linien besteht. Es findet sich in gewissen Zinkerzen, namentlich der Zinkblende von Freiberg und Goslar, während in einer Zinkblende der Pyrenäen 1875 von Lecoq de Boisbaudran ein fünftes Metall aufgefunden wurde, das er Gallium nannte. Sein Spectrum ist durch zwei violette Linien charakterisirt, welche im Flammenspectrum glänzend hervortreten.

---

[1]) Die Zusammensetzung dieses Wassers ist in Bd. I, §. 131, aufgeführt.

Das Funkenspectrum muss immer angewandt werden, wenn man andere Metalle, als die oben angegebenen, durch Spectralanalyse nachweisen will, da ihre Verbindungen sich nicht in der Gasflamme verflüchtigen. Man wendet dazu am besten den von Bunsen construirten Apparat an [1]), welcher aus einer Chromsäurebatterie besteht, die mit dem Funkenapparate verbunden wird. Die Pole desselben bestehen aus kleinen Kegeln von reiner poröser Kohle, welche mit einer Lösung des zu untersuchenden Metalles getränkt werden.

Bunsen hat gezeigt, dass man mit dem so erzeugten Funkenspectrum mit Leichtigkeit die seltenen Metalle Cer, Lanthan, Yttrium, Didym und Erbium nachweisen kann [2]), was früher eine sehr schwierige Aufgabe war, da diese Elemente nahe mit einander verwandt sind und daher sehr ähnliche Eigenschaften haben.

(599) Um einen Beobachter in den Stand zu setzen, verschiedene Spectren mit einander zu vergleichen und durch sie die betreffenden Metalle zu erkennen, hat Bunsen die folgende Methode zu ihrer graphischen Vergleichung angegeben:

„Um die numerische Vergleichung verschiedener Spectralangaben zu erleichtern, geben wir (Fig. 216, a. f. S.) die graphische Darstellung der ursprünglichen bei Einstellung des Prismas auf das Minimum der Ablenkung erhaltenen Beobachtungen, denen die in unseren früheren chromolithographischen Spectren in reducirtem Maasse verzeichneten Leitlinien entnommen sind. Die Ordinaten der Contouren der kleinen geschwärzten Flächen, auf die Scala der Abscissenlinien bezogen, stellen die Lichtstärke der einzelnen Linien in ihrer charakteristischen Abstufung dar und beziehen sich auf eine Spaltbreite und Flammentemperatur, bei der die feine helle Linie auf der breiten Linie Ca α anfängt, scharf und deutlich zu werden. Es betrug diese Spaltbreite den 40. Theil des Zwischenraumes zwischen der Natriumlinie und der Lithiumlinie α. Die continuirlichen Spectren, welche einige Stoffe geben, sind der Deutlichkeit wegen besonders gezeichnet und auf den oberen Rand der Scala als Abscissenlinien bezogen. Um diese Tafel, welche sich auf die Scala unseres Spectralapparates bezieht, für die Scala irgend eines anderen Instrumentes, das wir der Kürze wegen mit B bezeichnen wollen, brauchbar zu machen, genügt es einfach, sich eines reducirten Maassstabes zu bedienen, den man an die einzelnen Spectren legt und statt der auf der Tafel befindlichen Scalen zur Ablesung benutzt. Zur Herstellung dieses Maassstabes dienen die zu unterst der Spectrentafel Fig. 216 gezeichneten Striche, welche die auf unsere Scala bezogene Entfernung der Linien K α, Li α, Na, $HS_2\delta$, Rb α und K β darstellen. Die Ablesung dieser Linien bezieht sich auf den Rand derselben, welcher bei Veränderung der Spaltbreite fest bleibt.

[1]) Pogg. Ann. 15, 230. — [2]) Ebend. 156, 366; daselbst 119, 10.



Man liest an der Scala des Instrumentes *B* die Lage dieser Linien ab und schreibt an jede derselben die ihr zugehörige abgelesene Zahl.

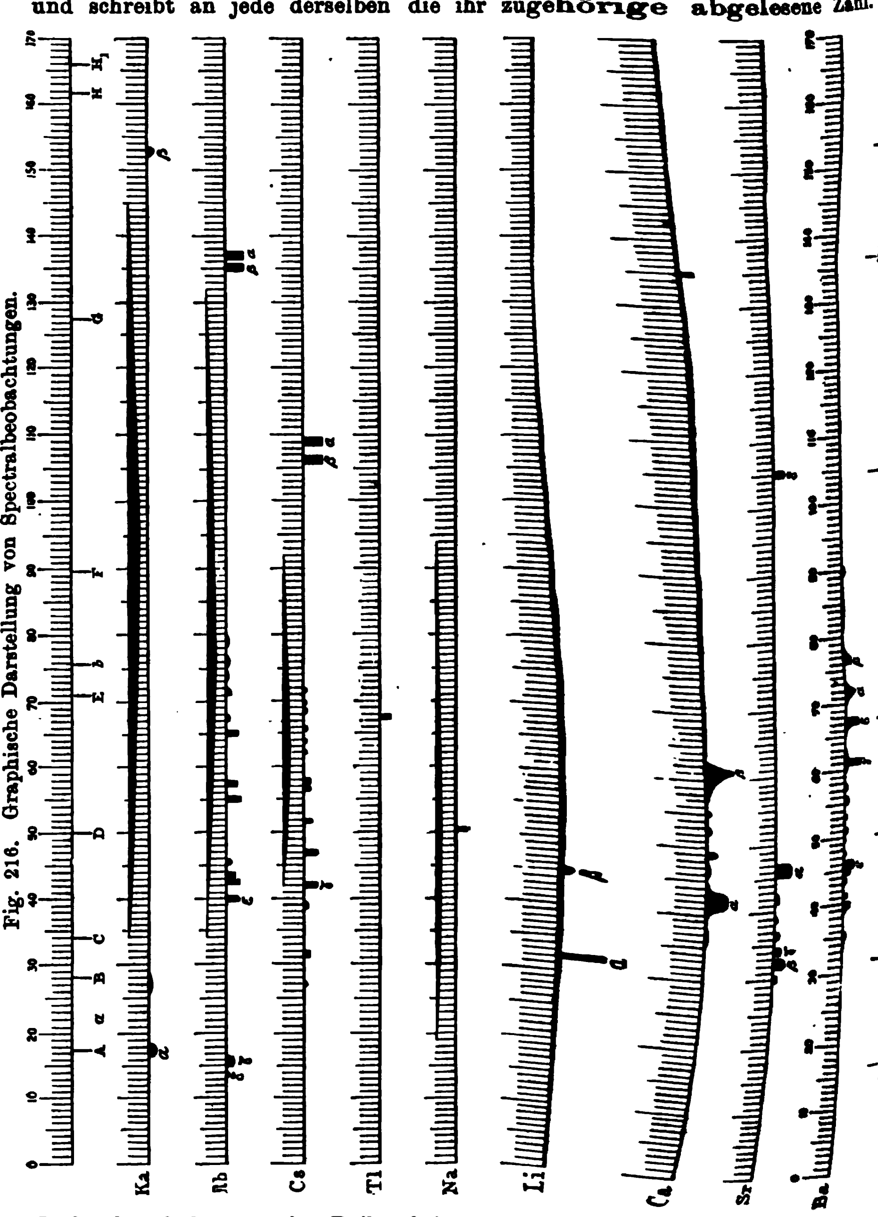


Fig. 216. Graphische Darstellung von Spectralbeobachtungen.

Dadurch erhält man eine Reihe fixirter Zahlenwerthe des für das Instrument *B* herzustellenden Maassstabes und diesen selbst, wenn man die zwischen jenen fixirten Scalenwerthen liegenden Scalentheile inter-

Fig. 217.

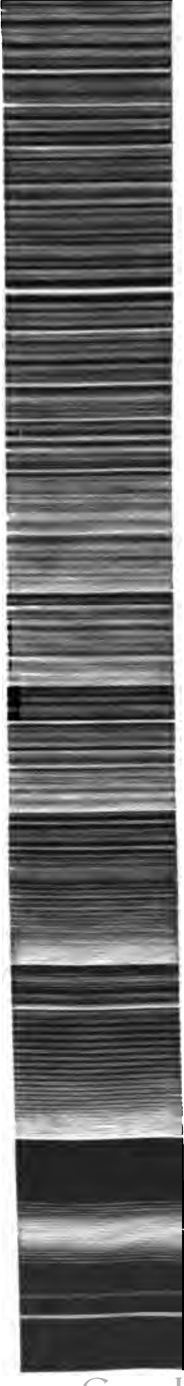


Fig. 218.

polirt und aufträgt. In diesen mit numerirten Zehner- und Fünferstrichen versehenen, auf ein Lineal übertragenen Maassstab wird nun die Natronlinie eingezeichnet. Legt man dann den Maassstab an eins der Spectren so an, dass seine Natronlinie bei 50 coincidirt, so giebt derselbe die Lage aller Linien für die photographische Scala des Instrumentes B richtig an. Ist man durch dieses Hülfsmittel über die Lage einer fraglichen Linie orientirt, so kann man sich dann noch leicht mittelst des Spaltprismas über die völlige Identität derselben vergewissern."

(600) Die genaueste und empfindlichste Methode zur Aufzeichnung von Spectren ist die Lockyer's, der dieselben auf einer photographischen Platte aufnimmt, welche die Stelle des Oculars des Teleskops einnimmt und so eine jede helle Linie sich selbst registriren lässt. Um den elektrischen Lichtbogen zu erzeugen, wendet er eine 30zellige Grove'sche Batterie an. Er war so in den Stand gesetzt, die verschiedenen Theile desselben zu untersuchen, wobei er die merkwürdige Beobachtung machte, dass in jedem Metallspectrum einige Linien nicht nur heller und glänzender, sondern auch länger als die übrigen sind, und sich von Pol zu Pol erstrecken, während die kürzeren nur in der Nachbarschaft der Pole erscheinen. Fig. 217 (a. v. S.) zeigt solche, welche man erhielt, indem man ein Gemisch von Salzen des Calciums und Strontiums verflüchtigte. Da die langen, glänzenden Linien stets dieselbe Lage einnehmen, so kann man sie im betreffenden Theile des Spectrums leicht auffinden und mit ihrer Hülfe ein Metall nachweisen. So giebt Eisen eine ausserordentlich grosse Anzahl heller Linien; wenn wir aber auf Eisen untersuchen wollen, so ist es nur nöthig, nach den hellen, langen Linien zu sehen und sind dieselben nicht vorhanden, so dürfen wir sicher sein, dass keine anderen Eisenlinien vorhanden sind.

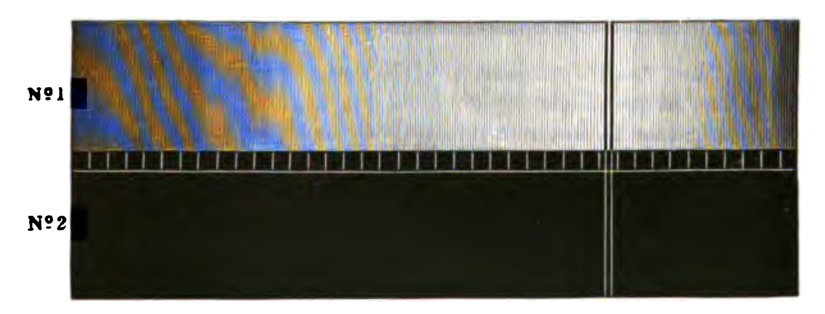
Die photographische Methode erlaubt aber, auch mehrere Spectren auf einer Platte in übereinstimmender Lage aufzunehmen, und ein Vergleich derselben hat ergeben, dass Linien in den Spectren verschiedener Metalle, welche genau dieselbe Lage einnehmen, nicht diesen Metallen selbst angehören, sondern von einer gemeinsamen Verunreinigung herrühren, welche so gering sein kann, dass keine andere analytische Methode sie nachzuweisen vermag.

Die photographische Aufzeichnung hat aber noch einen anderen grossen Vorzug; man kann mit derselben eine viel grössere Anzahl von Linien verzeichnen, als man mit dem Auge zu beobachten im Stande ist. So fand Thalén in dem Theile des Sonnenspectrums, welcher zwischen den Wellenlängen 3900 bis 4100 liegt, 39 Linien, welche 12 Metallen angehören, während Lockyer's Photographie zeigt, dass diese zwölf Metalle 416 Linien geben. Fig. 218 zeigt die von Letzterem photographirten Linien des Kohlenstoffs, welche im ultravioletten Ende auftreten.

Tafel II stellt die Spectren des Calciums (1), Strontiums (2) und Baryums (3) dar, zwischen den Wellenlängen 3900 und 4500, und Tafel III zeigt zuerst eine Vergleichung der Spectren des Meteoreisens von Lenarto (1), des Calciums (2) und des Aluminiums (3). Dann folgt das Spectrum von nahezu reinem Eisen (4) und das des Strontiums (5) und zum Schluss giebt die Tafel wieder das Calciumspectrum (6) zusammen mit einem Eisenspectrum, welches dadurch erzeugt wurde, dass der Funken zwischen zwei Polen von reinem Eisen überschlug. Beide bestanden aus demselben Metall, mit dem Unterschiede, dass das eine, welches die in (7) dargestellten Linien erzeugte, vorher in einer Kalkform umgeschmolzen worden war, während das, aus dem der andere Pol angefertigt war, nicht so behandelt wurde, und in seinem Spectrum (8) daher keine Calciumlinien zu sehen sind. Dieses zeigt sehr deutlich, wie auch die geringsten Verunreinigungen durch Spectralanalyse nachweisbar sind.

(601) Absorptionsspectren. Ein Gesetz der Optik lehrt, dass für eine jede Strahlengattung das Verhältniss zwischen dem Emissions-

Fig. 219.



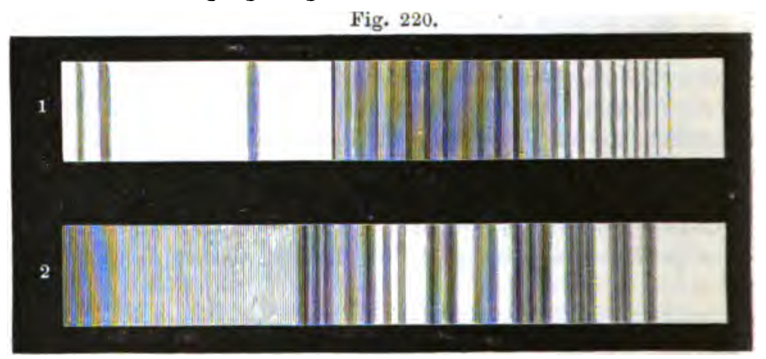
vermögen und dem Absorptionsvermögen für alle Körper bei derselben Temperatur das gleiche ist. Es folgt hieraus, dass ein glühendes Gas genau die Strahlen absorbirt, die es selbst aussendet, und daher, unter gewissen Bedingungen, ein aus hellen Linien bestehendes Spectrum in eines, das an ihrer Stelle dunkle Streifen zeigt, verwandelt werden kann.

Diese Umkehrung eines Emissionsspectrums in ein Absorptionsspectrum lässt sich beim Natriumdampf leicht zeigen. Wenn man ein Stückchen dieses Metalles in einem eisernen Näpfchen vor dem Spalte des Spectroskops verbrennt, so sieht man zuerst die helle, gelbe Doppellinie (Fig. 219, 2); sowie aber das Metall in heftiges Brennen kommt, so entsteht ein continuirliches Spectrum, das nur von einer dunkeln Doppellinie, die genau die Stelle der gelben einnimmt, unterbrochen ist (Fig. 219, 1).

Die Erklärung hierfür ist sehr einfach; die Flamme enthält weissglühendes Natron, welches Strahlen von jeder Brechbarkeit aussendet und so das bekannte Spectrum erzeugt; diese Strahlen haben aber durch den glühenden, gelben Natriumdampf zu gehen, welcher die Art von Strahlen, welche er aussendet, absorbirt.

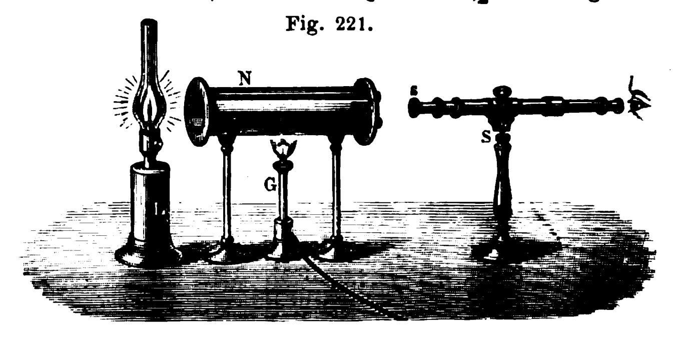
In derselben Weise können die Spectren von Lithium, Calcium, Strontium und vieler anderen Metalle umgekehrt werden. Gewisse flüssige und feste Körper haben ebenfalls die Eigenschaft, nur gewissen Strahlen den Durchgang zu gestatten, und lässt man durch sie weisses

Fig. 220.



Licht auf den Spalt des Spectroskops fallen, so erhält man ein Spectrum, das dunkle Linien oder Bänder zeigt. Dieselbe Eigenschaft kommt manchen Gasen, namentlich gefärbten, bei der gewöhnlichen

Fig. 221.



Temperatur zu, wie dem Stickstoffsuperoxyd, dessen eigenthümliches Absorptionsspectrum, Fig. 220, 2, zuerst von Brewster beobachtet wurde.

Ein anderes gutes Beispiel eines solchen Spectrums ist das des Joddampfes, das in Fig. 220, 1 dargestellt ist. Selbst farblose Gase, wie Wasserdampf, absorbiren gewisse Strahlen und geben ein Absorptionsspectrum.

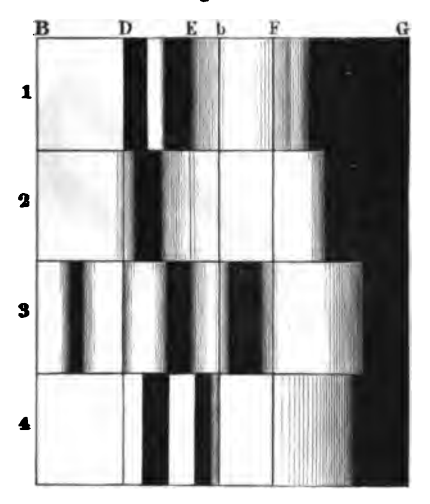
Um das Absorptionsspectrum eines Dampfes zu untersuchen, benutzt man den in Fig. 221 dargestellten Apparat. Der Metallcylinder

N ist an beiden Seiten mit Platten von Spiegelglas verschlossen und kann mit einer Gasflamme erhitzt werden. Wenn der Cylinder mit dem Dampfe gefüllt ist, so sieht man mit dem Spectroskop durch den Dampf nach einer hellen Lichtquelle.

Metalldämpfe, wie die des Kaliums und Natriums, geben ebenfalls eigenthümliche Absorptionsspectren.

Die Absorptionsspectren dieser verschiedenen Körper sind, bei niedriger Temperatur wenigstens, nicht übereinstimmend mit den Emissionsspectren ihrer glühenden Gase, was darauf hindeutet, dass hier entweder verschiedene Molecularzustände oder allotrope Modificationen vorliegen.

Fig. 222.



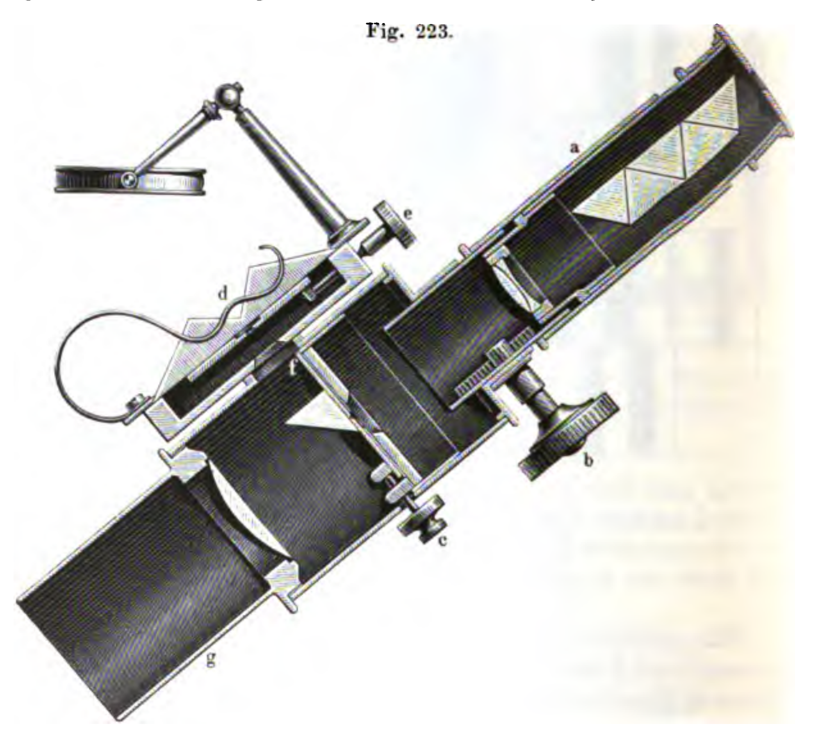
Eines der merkwürdigsten Beispiele von Absorptionsspectren bieten die fast farblosen Salze des Didyms dar. Bringt man eine verdünnte Lösung eines solchen Salzes in einer Glaszelle vor den Spalt und lässt durch die Lösung das Licht einer Gasflamme fallen, so zeigt das farbige Spectrum scharfe schwarze Streifen. Dieselben sind aber nach Bunsen nicht nur nicht bei allen Salzen des Metalles dieselben, sondern auch dasselbe Salz erzeugt im krystallisirten Zustande verschiedene Spectren, je nach der Richtung, in welcher das Licht durch den Krystall geht.

(602) Gefärbte Metallsalze, wie die des Chromoxyds, die Permanganat- und Uransalze, geben gewöhnlich Absorptionsspectren; zur Erkennung derselben eignen sich jedoch in den meisten Fällen dieselben nicht. Dagegen sind solche sehr charakteristisch für gewisse gefärbte organische Verbindungen und können zu deren Nachweis benutzt werden, wie zu dem von Blut. Der Farbstoff desselben, das Hämoglobin, verbindet sich in den Lungen mit Sauerstoff zu einer losen Verbindung, welche Oxyhämoglobin genannt wird und die im arteriellen Blute enthalten ist, während das dunklere Blut der Venen Hämoglobin enthält. Beide geben verschiedene Absorptionsspectren. die in Fig. 222 dargestellt sind; 1 ist das des Oxyhämoglobins und 2 das des Hämoglobins. Säuren verwandeln das Hämoglobin in Hämatin, welches sich ebenfalls mit Sauerstoff zu Oxyhämatin verbindet, und diese geben die in 3 und 4 dargestellten Spectren. Sehr eigen-

thümlich ist das Spectrum von Blut, welches eine kleine Menge von Kohlenoxyd enthält; dieses ist von grosser Wichtigkeit, da man dadurch Vergiftungsfälle mit Kohlenoxyd erkennen kann. Auch Blausäure geht mit Hämoglobin eine Verbindung ein, welche ein charakteristisches Absorptionsspectrum giebt.

Um diese Absorptionsspectren genau und sicher beobachten zu können, kann man den Apparat Fig. 223 benutzen. Derselbe besteht aus einem Spectroskop, welches statt des Oculars auf ein gewöhnliches Mikroskop aufgesetzt wird. Das Ocular enthält Prismen, die so arrangirt sind, dass die gebrochenen Strahlen vom Objecte zum Auge in

Fig. 223.



einer geraden Linie gelangen. In Fig. 223 sieht man die Einrichtung desselben; das Licht fällt durch die Linse auf den Spalt, der nothwendig ist, um ein reines Spectrum zu erhalten; die Lichtstrahlen passiren dann eine zweite Linse, erlangen dadurch eine parallele Richtung und werden dann durch das dreifache Prisma so gebrochen, dass sie in derselben Richtung wieder austreten, wie sie in dasselbe eintraten, so dass, wenn wir unser Instrument auf die Lichtquelle richten, wir das Spectrum direct sehen. Mit dieser Vorrichtung können die Absorptionslinien sehr genau beobachtet werden, und ausserdem, was sehr wichtig ist, mit irgend einer anderen Art von Licht verglichen

werden, welches vermittelst des kleinen beweglichen Spiegels durch den seitlichen Spalt *f* auf ein Spiegelungsprisma geworfen und durch dasselbe nach dem dreifachen Prisma reflectirt wird. Man erhält dadurch zwei Spectren zugleich im Gesichtsfelde, durch deren Vergleichung solche Untersuchungen ausserordentlich erleichtert werden.

Sorby konnte mit diesem Instrumente 0,00006 g des rothen Blutfarbstoffes nachweisen.

(603) Astronomische Chemie. Young[1]) nimmt an, dass die Sonne aus einem inneren Kern besteht, welcher von einer glühenden Wolkenhülle, der Photosphäre (einer Gasschicht), umschlossen ist, die die sichtbare Oberfläche bildet. Ueber der Photosphäre liegt die umkehrende Schicht, von einer Dicke von etwa 200 Meilen, durch welche die Fraunhofer'schen Linien erzeugt werden. Ueber letzterer Schicht liegt die vorzugsweise aus Wasserstoff und anderen schwer condensirbaren Gasen bestehende scharlachrothe Chromosphäre mit ihren Protuberanzen, die sich über die Sonnenoberfläche erheben. Das Ganze ist von der Corona mit ihren Wolken, Lichtströmungen, umschlossen. Das Spectrum der Chromosphäre und der Protuberanzen zeigt Linien, welche von Elementen herrühren, die bislang auf der Erde noch nicht gefunden wurden; die charakteristische gelbe D_3-Linie wurde von Frankland als von dem Elemente Helium herrührend bezeichnet, dessen Vorkommen in neuerer Zeit von Ramsay zunächst im Cleveït constatirt wurde. Das Spectrum der Chromosphäre mit ihren Protuberanzen war früher nur bei totalen Verfinsterungen der Sonne wahrnehmbar. In neuerer Zeit sind indess von Janssen[2]), Lockyer[3]), Huggins[4]) und Zöllner[5]) Methoden angegeben worden, welche die Beobachtung auch bei klarem Himmel gestatten.

Wollaston hat zuerst die Beobachtung gemacht, dass das Sonnenspectrum sich von dem fester oder flüssiger glühender Körper dadurch unterscheidet, dass es, wenn man zu seiner Beobachtung ein mit einer feinen Spaltöffnung versehenes Spectroskop anwendet, nicht continuirlich, sondern durch eine Anzahl feiner, dunkler Linien unterbrochen ist. Diese Linien wurden dann von Fraunhofer genauer untersucht und die Lage einer Anzahl derselben durch Messungen festgestellt. Die dunkelsten und schärfsten bezeichnete er mit Buchstaben; eine Copie seiner Zeichnung ist in Fig. 224 (a. f. S.) dargestellt.

Die Ursache dieser dunkeln Linien war lange ein Geheimniss; Fraunhofer fand dieselben im Spectrum des Mondes und der Planeten, also im reflectirten Sonnenlichte, während die Spectren der Fixsterne auch dunkle Linien zeigen, deren Lage aber ganz verschieden

---

[1]) Die Sonne, Leipzig 1883. — [2]) Compt. rend. 68, 93. — [3]) Proc. Roy. Soc. 17, 91, 104, 128. — [4]) Ibid. 17, 302. — [5]) Pogg. Ann. 138, 32.



von der der Sonnenlinie ist. Er zog daraus schon 1814 den Schluss, dass die Ursache dieser Linien irgend etwas sein müsse, was sich ausserhalb unserer Atmosphäre befindet, und dass sie nicht erzeugt werden durch eine Absorption gewisser Lichtstrahlen bei ihrem Durchgange durch den Weltraum. Fraunhofer machte noch weiter die wichtige Beobachtung, dass die beiden gelben Linien, welche, wie wir jetzt wissen, von Natrium herrühren, genau dieselbe Lage im Spectrum einnehmen, wie die Doppelline D im Sonnenspectrum. Ångström, Stokes und Will. Thomson suchten nach einer Erklärung und kamen der Wahrheit nahe; namentlich die beiden letzteren zogen aus Fraunhofer's Beobachtung Folgerungen, deren Richtigkeit später bestätigt wurde.

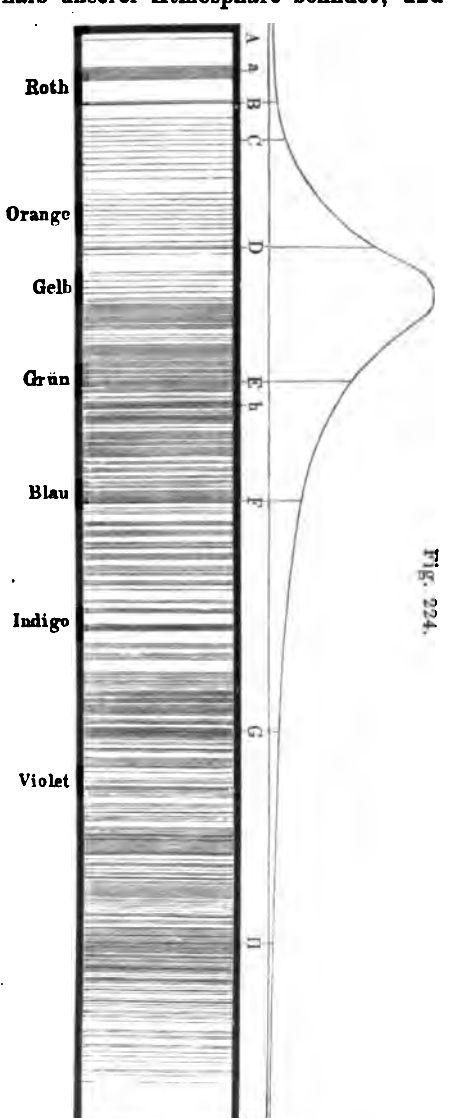


Fig. 224.

Das Gesetz, welches dieser Erscheinung zu Grunde liegt, wurde 1859 von Kirchhoff entdeckt und mathematisch bewiesen; den Versuch, welcher ihm den Schlüssel für die Lösung der Frage gab, beschreibt er mit folgenden Worten [1]):

„Um die mehrfach behauptete Coincidenz der Natrumlinien mit den Linien D des Sonnenspectrums auf die directeste Weise zu prüfen, entwarf ich ein mässig helles Sonnenspectrum und brachte dann vor den Spalt des Apparates eine Natriumflamme. Ich sah dabei die dunkeln Linien D sich in helle verwandeln. Die Bunsen'sche Lampe zeigte die Natriumlinien auf dem Sonnenspectrum

[1]) Abhandl. Berlin. Akad. 1861, S. 61.

mit einer nicht erwarteten Helligkeit. Um zu finden, wie weit die Lichtstärke des Sonnenspectrums sich steigern liesse, ohne dass die Natriumlinien dem Auge verschwänden, liess ich den vollen Sonnenschein durch die Natriumflamme auf den Spalt fallen und sah da zu meiner Verwunderung die dunkeln Linien *D* in ausserordentlicher Stärke hervortreten. Ich ersetzte das Licht der Sonne durch das Drummond'sche Licht, dessen Spectrum, wie das Spectrum eines jeden glühenden, festen oder flüssigen Körpers, keine dunkeln Linien hat; wurde dieses Licht durch eine geeignete Kochsalzflamme geleitet, so zeigten sich in dem Spectrum dunkle Linien an den Orten der Natriumlinien. Dasselbe trat ein, wenn statt des glühenden Kalkcylinders ein Platindraht benutzt wurde, der durch die Flamme glühend gemacht und durch einen elektrischen Strom seinem Schmelzpunkte nahe gebracht war.

Diese Erscheinungen finden aber eine leichte Erklärung in der Annahme, dass eine Natriumflamme eine Absorption ausübt auf die Strahlen von der Brechbarkeit derer, die sie selbst aussendet, für alle anderen aber ganz durchsichtig ist."

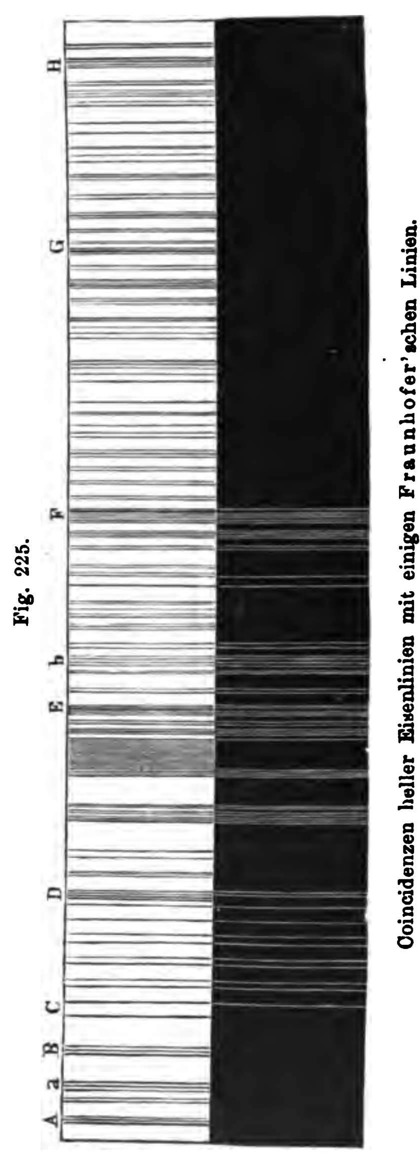


Fig. 225.
Coincidenzen heller Eisenlinien mit einigen Fraunhofer'schen Linien.

Aus diesen und anderen Beobachtungen entwickelte er dann das schon §. 601 erwähnte Gesetz, dass bei gleicher Temperatur das Emissionsvermögen einer Art von Strahlen dem Absorptionsvermögen gleich ist.

(604) Bei seinen weiteren Untersuchungen fiel es ihm auf, dass vielen hellen Eisenlinien dunkle Sonnenlinien entsprechen, die nicht nur genau dieselben Stellen im Spectrum einnehmen, sondern auch

die Eigenthümlichkeit haben, dass, je heller die Eisenlinie ist, um so dunkler die Sonnenlinie erscheint. Ist die helle Linie scharf begrenzt, so ist es auch die Fraunhofer'sche; ist sie dagegen verwischt, so ist die dunkle ebenfalls undeutlich. Er sagt darüber dann:

„Es muss also eine Ursache vorhanden sein, welche diese Coincidenzen bewirkt. Es lässt sich eine Ursache angeben, welche hierzu vollkommen geeignet ist; die beobachtete Thatsache erklärt sich, wenn die Lichtstrahlen, welche das Sonnenspectrum geben, durch Eisendämpfe gegangen sind und hier die Absorption erlitten haben, die Eisendämpfe ausüben müssen. Zugleich ist dies die einzig angebbare Ursache dieser Coincidenzen; ihre Annahme erscheint daher als eine nothwendige. Noch könnten die Eisendämpfe in der Atmosphäre der Sonne oder der Erde vorhanden sein. Aber in unserer Atmosphäre kann man unmöglich Eisendämpfe in einer Menge annehmen, die zureichend wäre, um so ausgezeichnete Absorptionslinien im Sonnenspectrum hervorzurufen, als die den Eisenlinien entsprechenden sind; um so weniger, als diese Linien nicht eine merkbare Veränderung erleiden, wenn die Sonne sich dem Horizont nähert. Der Annahme solcher Dämpfe in der Atmosphäre der Sonne steht aber bei der Höhe der Temperatur, die wir dieser zuschreiben müssen, nichts entgegen. Die Beobachtungen des Sonnenspectrums scheinen mir hiernach die Gegenwart von Eisendämpfen in der Sonnenatmosphäre mit einer so grossen Sicherheit zu beweisen, als sie bei den Naturwissenschaften überhaupt erreichbar ist."

Diese Coincidenzen der Eisenlinien mit den Sonnenlinien zeigt Fig. 225 (a. v. S.). In derselben Weise wies er dann die Gegenwart anderer Metalle in der Sonnenatmosphäre nach und seine Untersuchungen. sowie die von Ångström, Thalén, Lockyer und Frankland haben die Gegenwart folgender Elemente in der Sonne nachgewiesen:

Wasserstoff,	Palladium,	Mangan,
Helium,	Eisen,	Kalium,
Kobalt,	Natrium,	Nickel,
Rubidium,	Chrom,	Calcium,
Uran,	Strontium,	Titan,
Baryum,	Vanadin,	Magnesium,
Cer,	Zink,	Kupfer,
Cadmium,	Blei,	Aluminium.

W. Allen Miller und Huggins untersuchten die Spectren der Fixsterne und fanden im Aldebaran: Wasserstoff, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen, Wismuth, Tellur, Antimon und Quecksilber, während in anderen Fixsternen wieder andere Elemente vorkommen.

(605) Nach Secchi und H. C. Vogel zerfallen die Spectren der Fixsterne in bestimmte Gruppen. Zu der ersten gehören die weissen Sterne, wie Sirius und Wega, welche durch die stark hervortretenden

Wasserstofflinien ausgezeichnet sind (Tafel IV, 4). Das Spectrum der zweiten Gruppe ist das gelblicher Sterne und enthält neben Wasserstofflinien auch viele dunkle Metalllinien (Tafel IV, 1), woraus wir den Schluss ziehen müssen, dass diese Sterne eine ähnliche Constitution wie unsere Sonne haben; hierzu gehören Pollux, Capella etc. Rothe, orange und blaue Sterne geben ein Spectrum, das aus cannelirten Streifen besteht, was darauf deutet, dass ihre Atmosphäre keine glühenden Metalldämpfe, sondern die Dämpfe von Nichtmetallen oder von gewissen Verbindungen enthält. Zu diesen gehören Betelgeuze, α Herkules etc. (Tafel IV, 5). Eine vierte Gruppe von Sternspectren ist das kleiner rother Sterne und besteht aus drei hellen Zonen, deren Intensität gegen das violette Ende zunimmt (Tafel IV, 9).

Je einfacher ein solches Spectrum ist, um so einfacher muss auch die Zusammensetzung des Sternes sein. Lockyer nimmt an, dass die rein weissen Sterne nur wenige Elemente, und zwar solche vom kleinsten Atomgewichte enthalten; mit der Zunahme der Farbe wird die Zusammensetzung der Atmosphäre complicirter und ihre Temperatur niedriger. Da aber mit einer Temperaturerhöhung chemische Zersetzungen Hand in Hand gehen, so glaubt Lockyer, dass in den weissen Sternen, welche die höchste Temperatur haben, viele unserer unzerlegten Körper in einfachere zerlegt worden sind.

Eine sehr merkwürdige Beobachtung wurde im Mai 1866 gemacht; im Sternbilde der nördlichen Krone erschien plötzlich ein Stern zweiter Grösse, welcher bis dahin nur als ein ganz schwaches teleskopisches Object bekannt war. Huggins und Miller fanden, dass sein Spectrum von dem anderer Sterne ganz verschieden ist, da es neben dunkeln auch helle Linien enthielt; die letzteren waren die des Wasserstoffs (Tafel IV, 7). Der Stern hatte demnach eine sehr eigenthümliche physikalische Beschaffenheit; die dunkeln Linien zeigen, dass sie zum Theil wie die der Sonne war; aber ausserdem hatte ein plötzlicher Ausbruch von heftig glühendem Wasserstoff stattgefunden. Das Licht des Sternes nahm rasch ab und erreichte im Laufe des Sommers die anfängliche Stärke. Ein ähnlicher Fall wurde im November 1876 beobachtet; ein Stern dritter Grösse erschien im Schwan und sein Spectrum glich vollständig dem des in der nördlichen Krone.

Huggins untersuchte auch die Spectren der unauflöslichen Nebelflecken und fand, dass dieselben eine, zwei oder drei helle Linien zeigen, die im Grün und Blaugrün liegen und von denen eine mit einer Wasserstofflinie und eine andere mit einer Stickstofflinie übereinstimmt (Tafel IV, 10). Jedenfalls bestehen die Nebelflecke aus glühenden Gasen, und wahrscheinlich enthalten sie Stickstoff und Wasserstoff, obgleich nur je eine Linie dieser Elemente vorhanden ist; denn unter gewissen Bedingungen können, wie wir oben gesehen haben, verschiedene Linien eines Spectrums verschwinden oder sehr lichtschwach werden.

Sehr merkwürdig sind die Spectren der Kometen; der Schwanz derselben giebt ein schwaches, continuirliches Spectrum, das von reflectirtem Sonnenlichte herzurühren scheint, während der Kopf ein aus hellen Streifen bestehendes Spectrum giebt, welches mit dem gewisser Kohlenstoffverbindungen übereinstimmt (Tafel IV, 13).

(606) Das Spectroskop hat uns ferner noch die Mittel an die Hand gegeben, die Bewegungen der Fixsterne im Weltenraume zu erkennen. Dieser Gegenstand berührt die Chemie nicht, und wir können daher nur kurz darauf eingehen. Das Princip, worauf diese Beobachtungen beruhen, ist sehr einfach. Wenn ein leuchtender Körper sich gegen den Beobachter mit einer Geschwindigkeit bewegt, welche nicht verschwindend klein gegen die des Lichtes ist, so müssen innerhalb einer gewissen Zeit mehr Lichtschwingungen das Auge treffen, als wenn er in Ruhe ist; bewegt sich aber die Lichtquelle von dem Beobachter hinweg, so findet das Umgekehrte statt.

Huggins fand nun, dass die F-Linie des Sirius sich etwas nach dem Roth verschoben hatte, oder dass ihre Wellenlänge sich um 1,09 Zehnmillionтel Millimeter vergrössert hatte. Da nun die gewöhnliche Wellenlänge dieser Linie 4865 ist und das Licht sich in jeder Secunde mit der Geschwindigkeit von 296 000 km fortpflanzt, so finden wir aus der Gleichung:

$$\frac{296\,000 \times 1{,}09}{4865} = 66{,}6,$$

dass zur Zeit der Beobachtung sich Erde und Sirius jede Secunde um 66,6 km näherten. Seitdem sind noch andere Sterne in dieser Beziehung untersucht worden, und es hat sich ergeben, dass, während zur Zeit eine Anzahl sich unserem Sonnensysteme nähern, andere sich entfernen.

Lockyer hat, von demselben Principe ausgehend, nachgewiesen, dass die Sonnenatmosphäre fortwährend auf das Allerheftigste bewegt ist, und dass diese Wirbelstürme die Erscheinungen der Sonnenflecke, Lichtfackeln und Protuberanzen hervorrufen. Die letzteren, welche man bei einer totalen Sonnenfinsterniss als rothe Flammen am Sonnenrande beobachtet, sind Eruptionen von Wasserstoff und den Dämpfen von Magnesium und Calcium, deren Linien im Spectrum der Protuberanzen als helle auftreten. Wie heftig dieselben sind, ergiebt sich daraus, dass bei einer Gelegenheit Lockyer aus der Verschiebung der F-Linie berechnete, dass sich das glühende Gas mit einer Geschwindigkeit von 190 km in der Secunde bewegte, während die Höhe der Protuberanzen oft 8000 bis 10000 km beträgt. Lockyer hat weiter beobachtet, dass die helle F-Linie einer Protuberanz sich der Sonne zu wie eine Pfeilspitze ausbreitet, und er und Frankland zeigten, dass man diese Erscheinung künstlich hervorbringen kann; je stärker der Druck, unter dem sich der Wasserstoff befindet, je

breiter wird die Linie, und sie glauben, dass man durch genaue Messungen ermitteln kann, wie stark der Druck in den äusseren Schichten der Sonnenatmosphäre ist.

Kirchhoff fand, dass nicht alle hellen Linien eines Metalles im Sonnenspectrum als dunkle erscheinen, und Lockyer beobachtete, dass die, welche als Sonnenlinien vorkommen, die längsten des Funkenspectrums sind. Da diese von Pol zu Pol reichen, und es sehr wahrscheinlich ist, dass die Metalldämpfe in der Nähe der Pole dichter sind als in einiger Entfernung davon, so folgt, dass die langen Linien bei niedrigerem Druck auftreten können, als die kurzen. Es erscheint daher möglich, die Mengenverhältnisse, in welchen die verschiedenen Metalldämpfe in der Sonnenatmosphäre vorkommen, zu bestimmen, indem einige alle Linien, andere aber nur die langen zeigen [1]).

---

[1]) Ueber Näheres verweisen wir auf Roscoe's Spectralanalyse und Kayser's Spectralanalyse, ferner auf Lockyer's Chemistry of the Sun.



NACHTRAG.

Argon und Helium[1]).

Argon, das von Lord Rayleigh und W. Ramsay[2]) entdeckte gasförmige Element, welches chemisch noch indifferenter wie Stickstoff ist (daher die Benennung ἂν ἔργον, ohne Wirkung), ist schon vor ungefähr hundert Jahren von Cavendish beobachtet, aber nicht erkannt worden, als derselbe die Versuche von Priestley wiederholte und den Beweis führte, dass die von Sauerstoff befreite (phlogistisirte) Luft identisch war mit dem Bestandtheil der Salpetersäure. Cavendish schreibt:

„So weit die bis jetzt veröffentlichten Versuche reichen, wissen wir von dem phlogistisirten Theil unserer Atmosphäre wenig mehr, als dass er durch Kalkwasser, kaustische Alkalien und Salpeterluft nicht vermindert wird; dass er weder Feuer noch Leben in Thieren unterhalten kann, und dass sein specifisches Gewicht nur wenig geringer als das der gewöhnlichen Luft ist. Obgleich nun die salpetrige Säure, mit Phlogiston vereinigt, sich in Luft verwandelt, die alle diese Eigenschaften besitzt, und obgleich man folglich annehmen kann, dass wenigstens ein Theil der phlogistisirten Luft der Atmosphäre aus dieser Säure und Phlogiston besteht, so ist es doch noch sehr zweifelhaft, ob das Ganze so zusammengesetzt ist, oder ob nicht in Wahrheit viele verschiedene Stoffe von uns unter dem Namen „phlogistisirter Luft“ zusammengefasst werden. Ich machte daher einen Versuch, um festzustellen, ob eine gegebene Menge phlogistisirter Luft der Atmosphäre vollständig in salpetrige Säure zurückverwandelt werden könnte, oder ob ein Rückstand anderer Natur bliebe, der diesen Wechsel nicht mitmachte. Die angestellten Versuche entschieden diese Frage bis zu einem gewissen Grade, denn der bei weitem grösste Theil der in die Röhre gelassenen Luft verlor seine Elasticität; da jedoch ein Theil unabsorbirt zurückblieb, schien es nicht sicher, ob er gleicher

---

[1]) Vergl. Argon und Helium von M. Mugdan, Stuttgart 1896. — [2]) Proc. of the Roy. Soc. **57**, 265; Phil. Transactions of the Roy. Soc. **186**, 187; Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 244; Journ. prakt. Chem. **51**, 214.

Natur wäre oder nicht. Um dies zu entscheiden, verminderte ich eine Mischung dephlogistisirter und gewöhnlicher Luft in derselben Weise wie vorher bis auf einen kleinen Theil ihrer ursprünglichen Menge. Dann fügte ich dephlogistisirte Luft hinzu, um so viel als möglich von der in der Röhre zurückgebliebenen phlogistisirten Luft zu zersetzen, und liess den Funken einwirken, bis keine Verminderung mehr stattfand. Nachdem ich auf diese Weise so viel von der phlogistisirten Luft verdichtet hatte, als ich konnte, liess ich die dephlogistisirte Luft durch eine Lösung von Schwefelleber absorbiren, wonach nur ein kleiner Theil Luft zurückblieb, der sicher nicht mehr als $^1/_{120}$ von der in der Röhre gelassenen phlogistisirten Luft betrug; ist nun ein Theil der phlogistisirten Luft unserer Atmosphäre verschieden von der übrigen und nicht in salpetrige Säure zurückzuverwandeln, so können wir mit Sicherheit schliessen, dass dieser Theil nicht mehr als $^1/_{120}$ des Ganzen betragen kann."

Dieser einhundert und zwanzigste Theil, welcher nicht absorbirt wurde, war Argon. Die Frage nach der Existenz eines noch unbekannten Stoffes in unserer Atmosphäre wurde durch die Untersuchungen von Rayleigh wieder aufgeworfen, welcher seit 1882 mit der Untersuchung der Dichte der wichtigsten Gase beschäftigt war und 1894 die Beobachtung machte, dass die Dichtigkeit des Stickstoffs schwankend sei, je nachdem derselbe aus atmosphärischer Luft oder aus chemischen Verbindungen gewonnen werde; das specifische Gewicht des aus Ammoniak gewonnenen Stickstoffs war 0,5 Proc. niedriger, als das des aus Luft gewonnenen Stickstoffs. Ein Liter des letzteren wog 1,2572 g und ein Liter Stickstoff, aus verschiedenen chemischen Verbindungen (Ammoniak-, Stickstoffoxyd, salpetrige Säure, Harnstoff) dargestellt, wog 1,2505 g.

Zur Isolirung des Argons aus der atmosphärischen Luft bedienten sich die Entdecker sowohl des von Cavendish angegebenen Verfahrens, in vervollkommneter Gestalt, als auch des Verhaltens des Stickstoffs gegen Magnesium, welches letztere sich im rothglühenden Zustande mit Stickstoff zu dem Nitrit Mg_3N_2 vereinigt. Das Verfahren bestand darin, dass der Sauerstoff der Luft durch Ueberleiten über rothglühendes Kupfer entfernt und das resultirende Gas, nach vorherigem Trocknen mittelst Natronkalk und Phosphorpentoxyd, über rothglühenden Magnesiumdraht geleitet wurde. Das von Stickstoff fast befreite Gas wurde in einem kleinen Gasometer angesammelt, um dasselbe durch erneute Berührung mit glühendem Magnesium ganz stickstofffrei zu erhalten. Ramsay erhielt aus 157 Liter atmosphärischen Stickstoffs circa 2,5 Liter an Argon reiches Gas, welches noch weiter gereinigt wurde. Auf diese Weise wurde in einer Woche circa 1 Liter Argon dargestellt.

Lord Ramsay stellte das Argon nach der Methode von Cavendish dar, welche derselbe wesentlich verbesserte, und es zeigte sich diese

Methode ebenso zweckmässig als die erstere, besonders bei Anwendung von Wechselströmen, welche von 100 Volt auf 1500 Volt (mittelst Transformator) transformirt wurden.

Da das Argon ungefähr die Hälfte schwerer ist als Luft, so wurde zur Concentration des Argons auch die Atmolyse angewendet und Luft durch ein System poröser Thonpfeifen gesogen. Das an Argon reiche Gasgemenge wurde von Sauerstoff (durch glühendes Kupfer), sowie von Wasserdampf und Kohlendioxyd befreit. Letztere Methode ist indess bislang wenig ergiebig.

Zur Absorption von Stickstoff ist an Stelle von Magnesium von Guntz [1]) metallisches Lithium vorgeschlagen worden, welches mit grosser Begierde Stickstoff (selbst bei niedriger Temperatur) aufnimmt. Limb [2]) hat zu gleichem Zwecke Baryum oder Baryumnatriumfluorid vorgeschlagen. Als bestes Absorptionsmittel ist das von Maquenne [3]) vorgeschlagene Gemenge von Calciumoxyd mit Magnesium zu bezeichnen, das bei Rothgluth sich zu Magnesia und Calcium umsetzt, welches letztere, in Folge grosser Vertheilung, mit grosser Begierde Stickstoff aufnimmt. Zur Ausführung füllt man den hinteren Theil eines Verbrennungsrohres mit einer getrockneten Mischung von Kalk mit Magnesium, indem man Sorge trägt, dass das Rohr kaum zur halben Höhe gefüllt wird, da das Volumen der Mischung bei der Absorption stark zunimmt. Hinter der erwähnten Mischung folgt eine Lage von geglühtem Natronkalk, dann eine solche von trockenem Kupferoxyd und schliesslich Phosphorsäureanhydrid. Das gut verschlossene Rohr wird mit einer Geissler'schen Röhre in Verbindung gesetzt und der Apparat aus einem Gasometer mit trocknem, atmosphärischem Stickstoff gefüllt und an beiden Enden abgeschmolzen. Man erhitzt die Kalkmagnesiumschicht und bringt gleichzeitig das Kupferoxyd zum Glühen. Das Stickstoffspectrum wird schon nach kurzer Zeit schwächer, um schliesslich ganz abzunehmen und das Argonspectrum hervortreten zu lassen.

Da das Argon annähernd $2^1/_2$ Mal so löslich ist, als Stickstoff (100 Vol. Wasser von 12° lösen 3,94 Vol. elektrisch dargestelltes Gas und 4,05 Thle., bei 13,9°, durch Magnesium dargestelltes Gas), so hat B. Brauner [4]) diese Eigenschaft zur Concentrirung des Argons aus atmosphärischem Stickstoff benutzt.

Es wurde bereits hervorgehoben, dass der Gehalt an Argon in der atmosphärischen Luft ungefähr $^1/_{120}$ beträgt. Durch die Untersuchungen von Th. Schlösing fils [5]) ist festgestellt worden, dass der Gehalt ebenso constant ist, wie der an Stickstoff und Sauerstoff in der Atmosphäre. Es wurde Luft zu verschiedenen Zeiten, an verschiedenen Orten entnommen, untersucht und im Mittel 1,183 Proc. auf atmosphärischen Stickstoff oder 0,935 Proc. auf Luft bezogen, gefunden. A. M. Kellas [6])

---

[1]) Compt. rend. 120, 777. — [2]) Ibid. 121, 887. — [3]) Ibid. 121, 1147. — [4]) Chem. News 71, 116. — [5]) Compt. rend. 121, 525, 604. — [6]) Chem. News 72, 308.

fand 0,937 Proc. und auf Stickstoff und Argon bezogen 1,186 Proc. In ausgeathmeter Luft fand Kellas 0,980 Proc. des Gesammtvolumens und auf Stickstoff und Argon berechnet, 1,210 Proc. Argon, während die ausgeathmete Luft selbst die Zusammensetzung zeigte: Stickstoff + Argon = 80,96 Proc., Sauerstoff = 5,4 Proc., Kohlendioxyd = 13,64 Proc. Neuere Versuche von A. Leduc ergaben als Zusammensetzung der Luft (für normalen Luftdruck und die Breite von Paris):

Sauerstoff . . .	21,0	Vol.	(23,2 Gewichtstheile)
Stickstoff . . .	78,06	„	(75,5 „)
Argon	0,94	„	(1,3 „)

Da das Argon in Wasser relativ leicht löslich ist, so ist es einleuchtend, dass dasselbe im Meer- und Flusswasser enthalten ist [1]. Der Gehalt desselben in Mineralquellen stammt wahrscheinlich nicht aus der Luft her, was daraus zu schliessen ist, dass dasselbe in den Gasen der Mineralquellen mit Helium gemeinschaftlich vorkommt, welch letzteres in dem Meer- und Flusswasser nur in Spuren zu finden ist. H. Kayser [2] fand Argon, zusammen mit Helium, in den Gasen der Quellen von Wildbad (Schwarzwald), und zwar 2 Proc. der Gase; dasselbe wurde ferner in den Schwefelthermen der Pyrenäen durch L. Troost und Bouchard [3] nachgewiesen. Lord Rayleigh [4] fand Argon neben Helium in den heissen Quellen von Bath in einer Menge von 1,6 Proc. zum vorhandenen Stickstoff und in einer Anzahl anderer Quellen. Die Untersuchungen von Ramsay haben ergeben, dass das Argon neben Helium auch in Mineralien vorkommt; derselbe constatirte auch einen Gehalt an Argon in einem Meteoriten.

Die Dichte (Wasserstoff als Einheit) wurde von Lord Rayleigh und Ramsay bestimmt, und als Mittel aus mehreren Bestimmungen 19,941 gefunden. Hiernach ist das Moleculargewicht = 39,88. Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt das Argon zu einer eisähnlichen Masse, welche bei — 189,5° schmilzt. Der Siedepunkt liegt bei — 185° und die kritische Temperatur bei — 121°; der kritische Druck bei 50,6 Atmosphären [5]. Das Atomgewicht des Argons, einatomige Valenz vorausgesetzt, beträgt 39,88. Nimmt man das Argonmolecül als aus zwei Atomen bestehend an, so ist das Atomgewicht desselben gleich der Dichte = 19,94. Letztere Annahme hat indess wenig Wahrscheinlichkeit, es ist vielmehr die Annahme gerechtfertigt, dass Molecular- und Atomgewicht nicht identisch sind.

So wenig ausgezeichnet die chemischen Eigenschaften des Argons sind, so charakteristisch sind dessen physikalische Eigenschaften, welche dasselbe von allen anderen Gasen unterscheiden. Letzteres gilt besonders

[1]) Compt. rend. 121, 798. — [2]) Chem. News 72, 89. — [3]) Compt. rend. 121, 392. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 371. — [5]) K. Olszewsky, Phil. Trans. 186, I, 253 und Zeitschr. f. phys. Chemie 16, 380.

von dem Spectrum des Argons, welches von W. Crookes[1]), sowie von Schuster sehr eingehend untersucht wurde. Je nach dem Grade der Verdünnung, sowie nach der Stärke der Entladung zeigt das Argon zwei verschiedene Spectra. Beträgt der Druck ca. 3 mm, so beobachtet man in der Plücker'schen Röhre ein orangerothes Licht und man erhält ein Spectrum, welches reich ist an rothen Strahlen, von welchen zwei, mit einer Wellenlänge von 6965,6 bezw. 7056,4 Ångström-Einheiten (Zehnmilliontel Millimeter) sich ganz besonders auszeichnen. In allen Theilen des Spectrums finden sich glänzende Linien, so z. B. die Linie 6038,4 im Gelb (Fig. 226), fünf grüne Linien, von welchen die Linien 5610 und 4702 besonders glänzend erscheinen, ferner fünf starke violette Linien; die intensivste hiervon ist 4200.

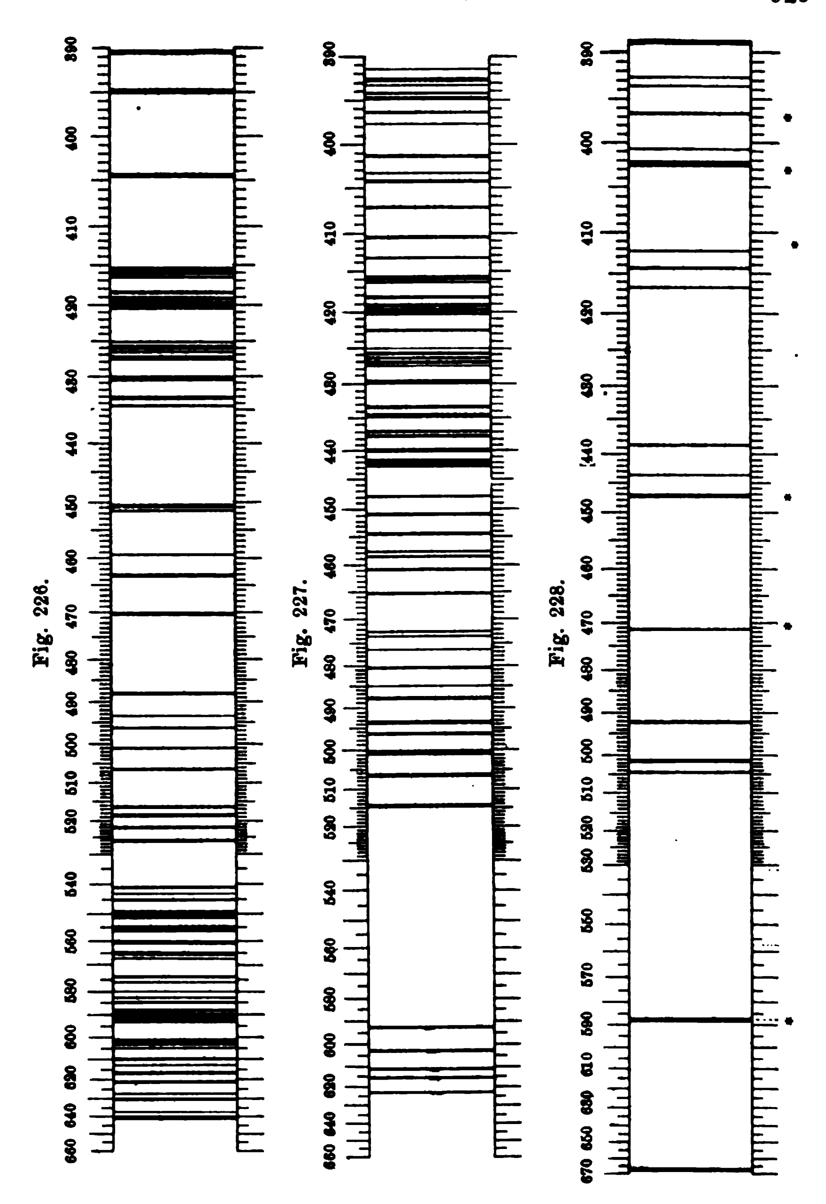
Ist die Verdünnung grösser und die Spannung höher, so zeigt sich blaue Entladung und es entsteht ein aus 119 Linien bestehendes Spectrum (Fig. 227). Genaue Messungen der beiden Spectren sind von H. Kayser[2]) und Eder und Valenta[3]) ausgeführt worden.

Es wurde bereits bemerkt, dass das Argon ein äusserst indifferenter Körper ist. Dasselbe vereinigt sich weder mit Sauerstoff, noch mit Wasserstoff oder Chlor, selbst nicht unter dem Einflusse der elektrischen Entladung. Gegen Kalium und Natrium verhält sich Argon wie ein indifferentes Gas, so dass beide Metalle in Berührung mit demselben ihre metallischen Eigenschaften nicht einbüssen. Ebenso wenig wie Chlor wirken auch andere Oxydationsmittel, wie Königswasser, Brom, Kaliumpermanganat, auf dasselbe ein. Nach neueren Versuchen von Berthelot[4]) scheint indess eine Reaction zwischen Argon und Benzol, unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung, stattzufinden, welche unter eigenthümlichen und glänzenden Lichterscheinungen verläuft. Unter denselben Bedingungen wurde auch eine Einwirkung von Argon auf Schwefelkohlenstoff beobachtet[5]).

Helium.

Helium wurde kurz nach Argon durch W. Ramsay entdeckt, nachdem dasselbe bereits im Jahre 1868 von Norman Lockyer, welcher das Spectrum der Sonnenchromosphäre bestimmte, beobachtet wurde. Es zeigte das Spectrum der Chromosphäre und der Protuberanzenlinien, welche von keinem auf der Erde befindlichen Elemente geliefert werden, so dass die Annahme gerechtfertigt war, dass die Sonnenhülle auch Elemente enthält, welche auf der Erde nicht vorkommen. Das Spectrum der aus der Chromosphäre hervortretenden Protuberanzen zeigt neben den vier Wasserstofflinien u. A. eine Linie

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 16, 369. — [2]) Chem. News 72, 99. — [3]) Monatsh. f. Chem. 16, 893; 17, 50. — [4]) Compt. rend. 120, 238, 581, 662, 797. — [5]) Compt. rend. 120, 1315. Ann. Chim. Phys. ser. 7, 7, 22.



D_3, mit einer Wellenlänge 5875,98[1]), welche Lockyer und Frankland als von einem unbekannten Elemente herrührend bezeichneten,

[1]) A. de Forest Palmer [Amer. Journ. Sc. (Silliman) 50, 357] bestimmte die Wellenlänge der D_3-Linie zu 58,75,939 (± 0,006).

welches sie Helium nannten. Palmieri[1]) hat dieselbe Linie im Jahre 1882 gelegentlich der Untersuchung eines lavaähnlichen Auswurfs des Vesuvs gefunden und die Wellenlänge, in Uebereinstimmung mit Lockyer und Frankland, zu 5875 bestimmt. Es ist indess erst im Jahre 1895 Ramsay gelungen, die dieser Linie entsprechende Substanz auf der Erde zu constatiren und zu isoliren.

Ramsay fand, dass Cleveït, ein von Nordenskjöld in Norwegen aufgefundenes Mineral[2]), welches aus uransaurem Uran-Thor-Blei besteht und nach Groth die Zusammensetzung $(UO_6)_2(U.Th.Pb_2)_3$ besitzt, mit verdünnter Schwefelsäure, besonders in der Wärme, reichlich Helium entwickelt. Aus 3,662 g Cleveït erhielt Ramsay innerhalb einer halben Stunde 26 ccm Heliumgas. Auch aus Uraninit und Bröggerit tritt neben Stickstoff Heliumgas, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, auf[3]). Es hatte schon vor Ramsay Hillebrand[4]) Gasentwickelung aus Uraninit auf Zusatz von Säure beobachtet, und bei Untersuchung des Gases das Stickstoffbandenspectrum, neben einigen neuen Linien, erhalten, welche Hillebrand indess nicht weiter beachtete. Nach Ramsay enthält das aus Uraninit durch Schwefelsäure frei werdende Gas ungefähr 10 Proc. Stickstoff, während das aus Cleveït sich entwickelnde Gas fast reines Helium ist. Nach bisherigen Ergebnissen scheint das Helium vorzugsweise in Verbindungen vorzukommen, welche Uran, Yttrium und Thorium enthalten. H. Kayser[5]) fand das Helium neben Argon (s. daselbst) auch in den Quellen von Wildbad, was die Vermuthung nahe legte, das neue Element auch als Bestandtheil der Luft anzunehmen. In der That gelang es Kayser, bei Untersuchung der Luft in einer Plücker'schen Röhre, die charakteristische Linie D_3, wenn auch nur schwach, zu constatiren. Nach Lord Rayleigh's Ermittelungen kann indess der Gehalt an Helium in der Atmosphäre höchstens $^1/_{10000}$ betragen. In Fig. 228 (a. v. S.) ist das Spectrum des Heliums, von Runge aufgenommen, abgebildet. Die dem Helium zugehörigen Linien sind mit * bezeichnet. Nach den Untersuchungen von Ramsay[6]), Langlet[7]) u. A. beträgt die Dichte des Heliums im Mittel aus mehreren Bestimmungen 2,13 bezw. 2,0 (Langlet); das Moleculargewicht kann hiernach zu rund 4,0 angenommen werden. Die Löslichkeit desselben in Wasser ist weit geringer, als die des Argons; 1 Vol. Wasser von 18° löst 0,0073 Vol. Helium auf. Die Verdichtung desselben ist nicht möglich (Olszewsky[8]).

Das chemische Verhalten des Heliums stimmt, soweit dies bislang

[1]) Rend. Acc. di Napoli XX, 233. — [2]) Kürzlich sind neue Lager von Cleveït (Monacit und Alvit) in der Landschaft Ryfylke im südwestlichen Norwegen gefunden worden. — [3]) Ramsay (Journ. Chem. Soc. 1895, 67, 648) fand grössere Mengen von Helium in Cleveït, Uranpecherz, Bröggerit, Monacit, Samarskit, Yttrotantalit, und kleinere Mengen in Hjelmit, Fergusonit, Tantalit, Xenatim und Orangit. — [4]) Bull. U. S. Geological Survey 78, 43. — [5]) Chem.-Ztg. 19, 1549. — [6]) La Nature 52, 331. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 10, 289. — [8]) La Nature 52, 544.

feststeht, mit dem des Argons überein. Die Eigenschaften desselben machen es mehr wie wahrscheinlich, dass das Helium als eine Mischung von zwei Componenten angesehen werden muss. Gegen die Annahme einer Verbindung spricht das niedrige Moleculargewicht, sowie besonders das charakteristische Spectrum desselben; die Frage, ob das Helium (und das Argon) einheitliche oder zusammengesetzte Körper sind, ist indess endgültig noch nicht entschieden. Eine Unterbringung der beiden Körper in das periodische System ist nicht möglich.

Atomgewichte für das Verhältniss von H:O = 1:15,88.

Wie bereits in Bd. I, S. 46, erwähnt wurde, nimmt man neuerdings das Verhältniss H:O = 1:15,88, anstatt 1:15,96, an. Letztere Zahl ergiebt sich aus der Zusammensetzung des Wassers, wonach 1 Thl. Wasserstoff und 7,98 Thle. Sauerstoff = 8,98 Thle. Wasser liefern. Neuere Untersuchungen [1]) ergaben nun das Verhältniss 1:7,94 und hieraus das Atomgewicht des Sauerstoffs = 15,88. Hierdurch werden auch die Atomgewichte anderer Elemente geändert, welche aus dem Verhältniss 1:15,96 abgeleitet worden sind. In der nachfolgenden Tabelle sind die Atomgewichte auf Wasserstoff = 1 und Sauerstoff = 15,88 bezogen:

Aluminium	26,9	Jod	125,9
Antimon	119,0	Iridium	191,5
Arsen	74,5	Kalium	38,83
Baryum	136,4	Kobalt	58,5
Beryllium	9	Kohlenstoff	11,91
Blei	205,3	Kupfer	63,1
Bor	10,8	Lanthan	137,3
Brom	79,35	Lithium	7
Cadmium	111,1	Magnesium	24,2 [2])
Cäsium	132,0	Mangan	54,5
Calcium	39,7	Molybdän	95,3
Cer	139,2	Natrium	22,88
Chlor	35,19	Nickel	58,6
Chrom	51,7	Niob	93,2
Eisen	55,6	Osmium	189,3
Fluor	19	Palladium	105,0
Gallium	69,6	Phosphor	30,8
Germanium	71,9	Platin	193,3
Gold	195,7	Quecksilber	198,8
Indium	113,1	Rhodium	102,2

[1]) Morley, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 87. J. Thomson, Zeitschr. f. anorg. Chem. 11, 14; 12, 1. — [2]) Richards u. Parker (Proc. of the Americ. Acad. 32, Nr. 2) revidirten neuerdings das Atomgewicht des Magnesiums und fanden: Mg = 24,179, O = 15,88; Mg = 24,301, O = 15,96; Mg = 24,362, O = 16.

Rubidium	84,8	Thallium	202,7
Ruthenium	100,9	Thorium	230,7
Samarium	149,2	Titan	47,8
Sauerstoff	15,88	Uran	237,6
Scandium	43,7	Vanadin	50,8
Schwefel	31,82	Wasserstoff	1,0
Selen	78,5	Wismuth	207,3
Silber	107,11	Wolfram	184
Silicium	28,2	Ytterbium	172
Stickstoff	13,94	Yttrium	88
Strontium	87	Zink	64,9
Tantal	181	Zinn	118,2
Tellur	124,4	Zirkon	89,9

Macht man sich von dem Verhältniss des H:O in Wasser unabhängig und bezieht, nach dem Vorschlage von Ostwald, die Atomgewichte auf Sauerstoff als festes Maass und nimmt das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 16 an, so ergeben sich die nachfolgenden Zahlen [1]):

O = 16, H = 1,008.

Aluminium	27,1	Kohlenstoff	12
Antimon	119,9	Kupfer	63,6
Arsen	75,1	Lanthan	138,3
Baryum	137,4	Lithium	7
Beryllium	9,0	Magnesium	24,4
Blei	206,9	Mangan	54,9
Bor	10,9	Molybdän	96,0
Brom	79,96	Natrium	23,05
Cadmium	112	Nickel	59
Cäsium	133	Niob	93,9
Calcium	40	Osmium	190,8
Cer	140,3	Palladium	106,3
Chlor	35,46	Phosphor	31,03
Chrom	52,1	Platin	194,8
Eisen	56,0	Quecksilber	200,3
Fluor	19,1	Rhodium	102,9
Gallium	70,1	Rubidium	85,4
Germanium	72,5	Ruthenium	101,6
Gold	197,2	Samarium	150,2
Indium	114,0	Sauerstoff	16
Iridium	193,0	Scandium	44
Jod	126,86	Schwefel	32,06
Kalium	39,12	Selen	79,1
Kobalt	58,9	Silber	107,92

[1]) Siehe auch K. Seubert, Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 231.

Silicium	28,04	Vanadin.	51,2
Stickstoff.	14,04	Wasserstoff . . .	1,008
Strontium	87,6	Wismuth	208,9
Tantal	182,5	Wolfram	185
Tellur	125,3	Ytterbium	173
Thallium	204,2	Yttrium.	88,9
Thorium	232,5	Zink	65,4
Titan	48,1	Zinn	119,1
Uran	239,4	Zirkon	90,6

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

Die Seitenzahlen des ersten Bandes sind ohne römische Ziffer, diejenigen des zweiten Bandes mit einer vorgesetzten II bezeichnet.

A.

B.

D.

G.

H.

I.

L.

M.

N.

Q.

R.

S.

T.

W.

X.

Y.

Z.

Berichtigungen zum ersten Bande.

Seite 133, unten, statt O=S=H lies O=S=O.
„ 155, 5. Zeile von oben, statt SiO_4 lies Si_2O_4.
„ 155, 7. Zeile von unten soll heissen: $H_{2n} + X_2O_{v+n}$.
„ 156, 4. Tabellenspalte, statt: Be_2O_3 lies B_2O_3.
„ 156, 4. „ „ $MgAl_2O_3$ lies $MgAl_2O_4$.
„ 156, 5. „ „ $Ca_3Si_2O_6$ lies $Ca_2Si_2O_6$.
„ 156, 5. „ „ $FeTi_2O_6$ lies $Fe_2Ti_2O_6$.
„ 156, 5. „ „ H_4CaSiO_7 lies $H_4CaSi_2O_7$.
„ 156, 7. „ „ S_2O_5 lies S_2O_6.
„ 157, 2. Formel von oben, statt: $H_{2n}H_2O_{v+n-4}$ lies $H_{2n}X_2O_{v+n-4}$.
„ 157, 21. Zeile von oben muss es heissen: wenn man das Atomgewicht durch das specif. Gew. dividirt.
„ 179, unten, Formel: $\begin{smallmatrix}K\\K\end{smallmatrix}>M<\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{smallmatrix}$ ist zu ersetzen durch $\begin{smallmatrix}K\\K\end{smallmatrix}>M<\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{smallmatrix}$.
„ 318, 3. Formel von oben ist zu ersetzen durch $Mg_5B_4O_{11}$.
„ 319, Formel für Bleiweiss ist zu ersetzen durch $\begin{smallmatrix}CO<\begin{smallmatrix}OPbOH\\O\end{smallmatrix}\\ \\ CO<\begin{smallmatrix}O\\OPbOH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}>Pb$.
„ 353, 6. Zeile von unten, statt: S—H—S lies H—S—H.
„ 353, unten, letzte Formel soll heissen: $\begin{smallmatrix}K\\H\end{smallmatrix}>O$.
„ 358, 4. Zeile von unten, statt Schwefelperoxyd lies Wasserstoffpersulfid.
„ 407, 15. Zeile von oben, Structurformel muss ersetzt werden durch:

$$Cl-\overset{\shortparallel}{S}-O-O-OH.$$

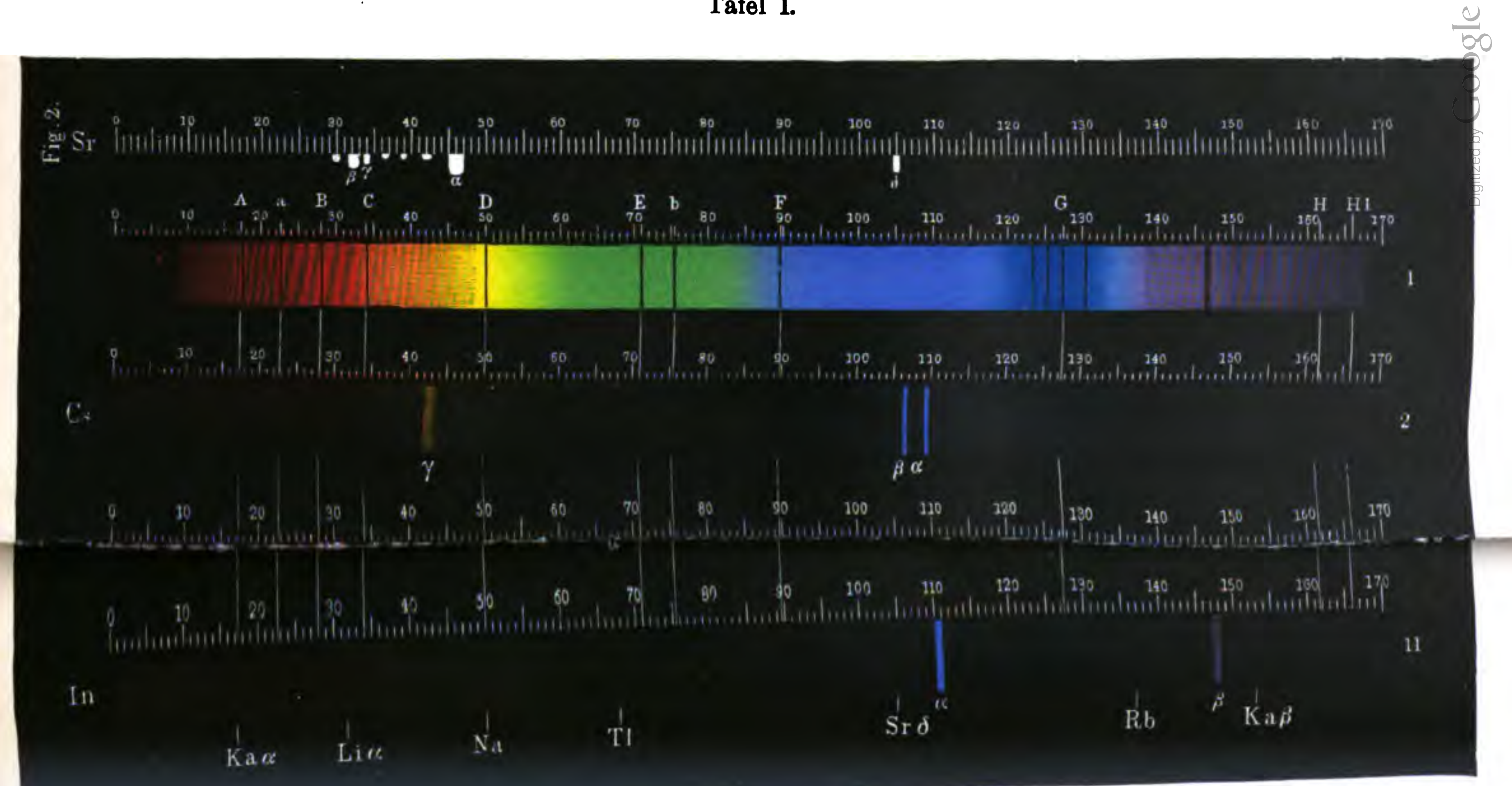
„ 412, unten, Structurformel ist zu ersetzen durch $\begin{smallmatrix}SO<\begin{smallmatrix}ONa\\O\end{smallmatrix}\\ \\ SO<\begin{smallmatrix}O\\ONa\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}>$.
„ 421, oben, Constitutionsformel des Selenmonochlorids ist zu ersetzen durch Cl—Se—Se—Cl.
„ 484, letzte Formel soll heissen: $3NO_2.O.Ag$ statt: $NO_2.OAg$.
„ 485, 10. Zeile von oben, statt verdünnter Schwefelsäure lies verdünnter Salpetersäure.
„ 493, 3. Gleichung von oben, statt $SO<\begin{smallmatrix}Na\\H\end{smallmatrix}$ lies $SO_4<\begin{smallmatrix}Na\\H\end{smallmatrix}$.
„ 557, Constitutionsformel der Unterphosphorsäure ist zu ersetzen durch

$$\begin{matrix}PO<\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}\\ | \\ PO<\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}\end{matrix}.$$

„ 586, 6. Zeile von oben statt P_2H_2 lies As_2H_2.
„ 734, 2. „ „ „ „ einfach saure Phosphat lies zweifach saure.
„ 811, Mitte, statt Okenik lies Okenit.
„ 838, 5. Zeile von unten, Formel CaB_3O_7 ist zu ersetzen durch CaB_4O_7.
„ 840, 4. Zeile von oben, statt Brom lies Bor.



Tafel I.



Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.


REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA



